

# ESTRUCTURAS SUPERFICIALES AUTO-ORGANIZADAS GENERADAS POR LÁSER

Memoria presentada para optar al grado de Doctor por:

YASSER ISMAEL FUENTES EDFUF

---

Tesis dirigida por:  
Dr. Jan Siegel  
Prof. Dr. Javier Solís Céspedes

---

Tutora: Prof. Dra. Luisa Eugenia Bausá López  
Programa de Doctorado «Materiales Avanzados y Nanotecnología»

Departamento de Física Aplicada - Facultad de Ciencias  
Universidad Autónoma de Madrid



Tesis realizada en el Grupo de Procesado por Láser  
Instituto de Óptica «Daza de Valdés»  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

MADRID. SEPTIEMBRE 2019

DIRECTORES:  
Dr. Jan Siegel  
Prof. Dr. Javier Solís

TUTORA:  
Prof. Dra. Luisa Bausá

LUGAR:  
Madrid

FECHA:  
Septiembre 2019

Yasser Ismael Fuentes Edfuf: *Estructuras superficiales auto-organizadas generadas por láser*, © Septiembre 2019



*A mi familia por su amor y su incondicional apoyo.  
A mis directores de tesis, cuya paciencia ha sido infinita.*

2016–2019







*No basta con saber,  
también hay que aplicar.  
No basta con querer,  
también hay que actuar.*  
J. W. Goethe

## AGRADECIMIENTOS

---

Nunca hubiese llegado al punto en el que me encuentro si no hubiese tenido compañeros, amigos y familiares en donde apoyarme. Y es que la vida es muy curiosa y crea lazos harto interesantes allende uno esté. Me permitiré el lujo de hacer un viaje por estos lazos repasando a quienes habéis estado ahí, conmigo; vosotros que me habéis alimentado e impulsado. Porque aquel niño curioso que contemplaba el mundo desde una rama jamás hubiese completado este camino sin vuestra presencia. A todos vosotros... gracias.

Padre, madre, hermana... qué puedo decir. Ni de lejos llego a vislumbrar el esfuerzo que os he supuesto. Este chico díscolo, un poco oveja negra, quien rebelde solo apuntaba a un fracaso estudiantil completo. Mamá: gracias por confiar en mí cuando llegué a casa con aquella idea de hacer física. Hermana: gracias por haberme apoyado. Padre: gracias por tu paciencia. Hoy sé que esta disciplina me ayuda a saciar mi incansable, ávida curiosidad. Y que sin la Física sería hoy una persona muy diferente.

Para mis directores de tesis solo tengo palabras bonitas. Quiénes, sino ellos, hubiesen apostado por un chico un poco perdido, que llegaba desde Galicia dando besos al personal de gerencia por hacer su trabajo. Javier<sup>†</sup>, Jan<sup>†</sup>, a mí me habéis brindado la oportunidad de cursar estos estudios doctorales, a mí, un chaval con un expediente simple, normal; a mí y no a otro de entre la infinidad de los mejores que hay. Os debo todo el crecimiento que han supuesto estos años a vuestro lado. Cada lección que me habéis dado, cada guía, cada día.

Para mis chicas: Claudia<sup>†</sup> y Luna. Gracias pues ambas me habéis sufrido en días de éxtasis y de marasmo. Con mis sonrisas y mis lágrimas. Y ambas me habéis tomado de la mano durante el largo camino, extenuante a veces, que es el de acompañar a un existencialista como yo. Vosotras, en mi alma, habéis vertido sentido con vuestras miradas, palabras y gestos. Os debo respirar y cada una de las letras que componen este manuscrito.

A mis amigos también gracias. Queridísimo Malpica: has sido y serás una fuente de inspiración para mí. No conozco a otra persona con una vocación tan fuerte como la tuya. Gracias por tu amistad, recomendaciones y consejos. Estimado Sr. Colinas<sup>†</sup>: sepa usted que los vínculos que nos unen son más robustos que cualesquiera cadenas

*Con †: ¡muchas  
gracias a todos por  
prestarme vuestros  
ojos para ayudarme a  
revisar este escrito!*

hefestiacas. Es tan simple como decir que me alegro de haber hecho física porque es la carrera que me ha permitido conocerle. Gran Bujía: qué habría sido de mí si no hubiese en mi vida un confidente como el que tú eres. Siempre dispuesto para un café, siempre rápido para dar una sonrisa y poder vagar entre las horas charlando. Indómito Gefa: si hablo de confidentes no puedo dejarte fuera. El amor que te profeso no puede diluirse, incluso aunque termines viviendo allá en el fin de Chile, en el fin del mundo. Incluso aunque coincidamos poco. Sé bien que estás ahí y tú bien sabes que aquí estoy.

Señorita Elaine y señores Prieto y Blanco<sup>1</sup>: ¡Mil gracias por todas vuestras palabras! Habéis sido unos compañeros de facultad excelentes, unos ejemplos a seguir. Os deseo la mejor de las suertes en vuestros doctorados, sin duda eclipsarán este humilde documento que tenéis en vuestras manos. Mi buen Ángel 'Zakram': Supongo que lo sabrás pero necesito ponerlo aquí. Has sido mi descubrimiento madrileño y un apoyo grande para mí. Tan bueno, humilde y natural. Mi querido Santiago 'DarkRaptor'<sup>†</sup>: te tengo un respeto increíble. Eres una persona harto interesante y con un potencial enorme. De tan despejada que tu frente es me cuesta imaginar hasta dónde llegarás.

Hago un aparte para el trío calavera: Efe, Glezo y Nadia. Quienes conmigo formamos un cuarteto inusual de trotamúsicos (*Tremendo Reverendo*). No sé cómo agradecer todos los buenos momentos que me habéis dado en estos años. Por las interminables tardes de afterwork disfrutando y arreglando el mundo. Sin poder distenderme con vosotros creo que las cosas hubiesen sido muy diferentes. Muchas gracias por darme asilo en mis malos momentos y por hacer eco de mis risas en los tiempos buenos. Os quiero un montón y por vosotros brindo.

A mis compañeros de grupo (¡que también amigos!). Tantas risas, charlas y apoyo. En su pináculo vosotros dos: Esther y Camilo. Gracias, gracias, gracias. Es más, Gracias con Gracias  $\rightarrow \infty$ . Habéis sido los compañeros ideales en esta senda, nunca hubiese podido imaginar otros mejores. Vuestro apoyo, risas, soluciones... En serio, increíble. A gente como vosotros solo debería ocurrirles cosas buenas.

Pero hay más compañeros: Toño el h8ter, experto en carnes y siempre dispuesto a dar una buena dosis de realidad jajaja. El Sr. Mariscal, tan sabio y tan resuelto en burocracias. Mi estimado Sr. Lechuga, a quien le tomé el testigo para hacer estos estudios y del que aprehendí tanto. Mi querido Sr. Puerto, tan cercano y afable. La bonísima Mónica, la risueña, con quien es un gusto pasar las horas. Mis queridísimas Marina y Julia y el magnífico Iván, siempre raudos para ayudar, reír y tomar algo. La increíble Fátima, quien es engranaje sobre el que se sustenta este grupo y a quien le estoy muy agradecido por tanta

---

<sup>1</sup> En especial tú, Javier. Macho, ya con total sinceridad, si no te hubiese encontrado como mi compañero incondicional de estudios no hubiese terminado la carrera, lo tengo claro. Muchas gracias por toda la paciencia explicándome tantas y tantas cosas. Has sido clave para que llegase hasta aquí. Ojalá en el futuro volvamos a estar cerca.

guía. Mi buen Pepe<sup>2</sup>, con quien he ligado tan bien y con quien he resuelto tantos males. La enorme Dra. Rosalía, una fuente inagotable de sabiduría y anécdotas.

Debo agradecer tanto a Santiago Sánchez Cortés como a José Antonio Sánchez Gil, del *Instituto de Estructura de la Materia*, por las colaboraciones que tenemos en común, por sus ideas y por su ayuda. Tenía claro que aquí debía nombrar a la Dra. Irene Llorente, con quien me he pasado horas y horas haciendo AFM y arreglando el mundo. Doy las gracias a Portilla y a Barbero y a Edu, además de los muchos *BioVios*. Todos ellos unas mentes preclaras y curiosas. Muchas gracias por permitirme disfrutar de tantas charlas sobre tantas innumerables cosas, desde las matemáticas más abstractas hasta la ornitología más ignota. Gracias. También cito y doy las gracias y apoyo para los nuevos caminantes del grupo: Manuel<sup>†</sup>, Noemí, Rocío<sup>†</sup>, Raúl, Eva y Pilar. Por vuestro buen hacer sé que llegaréis lejos. Os deseo la mejor de las suertes.

También agradezco a todo el personal del Instituto de Óptica y termino disculpándome. Mi memoria es difícil, estoy seguro de que al menos hay otras tantas personas que me dejo en el tintero. Así que deseo dar un agradecimiento general a todos los que me habéis acompañado, pues por todos y por descontado he aprehendido algo. A todos os debo, entonces, el fruto de estos estudios. Gracias una vez más.

---

<sup>2</sup> Pepe: Ilmo. y Excmo. Sr. Dr. D. José Gonzalo de los Reyes, Scouter de Calatayud, Eminencia Excelente de los Hacedores de LEGO® y más.





## ÍNDICE GENERAL

---

### I. ¿Por qué?

1. Introducción	3
1.1. Estado del arte	3
1.2. Objetivos y metodología	5
1.3. Estructura y distribución de contenido	6

### II. ¿Cómo?

2. Fundamentos	11
2.1. Excitación y relajación de portadores fotogenerados	11
2.1.1. Generación y excitación de portadores	11
2.1.2. Interacción electrón-electrón y electrón-fonón	13
2.2. Transiciones de fase inducidas por pulsos ultracortos	14
2.2.1. Proceso de ablación	14
2.2.2. Fusión térmica	15
2.2.3. Fusión no-térmica en semiconductores	16
2.2.4. Efectos de incubación	16
2.3. Solidificación rápida y recristalización	17
2.3.1. Nucleación y radio crítico	18
2.3.2. Crecimiento cristalino	19
2.4. Estructuras periódicas auto-organizadas en superficie	20
2.4.1. Modelo plasmónico (SPP)	22
2.4.2. Modelo de dispersión	24
3. Técnicas experimentales	25
3.1. Generación y caracterización de pulsos láser	25
3.1.1. Generación de pulsos ultracortos y ultraintensos	25
3.1.2. Caracterización temporal del pulso	27
3.2. Montaje experimental	29
3.2.1. Sistema de irradiación	29
3.2.2. Sistema de microscopía con resolución de femtosegundos	32
3.2.3. Sistema de medidas de reflectividad en tiempo real	34
3.3. Técnicas de caracterización	36
3.4. Programación de microcontroladores en LabView®	38
3.4.1. Control de la posición e irradiación de la muestra	38
3.4.2. Obtención de trazas de autocorrelación y de $\Delta t = 0$	43
3.4.3. Medidas de reflectividad en tiempo real	45
3.5. Programas de análisis y código MATLAB®	46
3.5.1. Procesado de imágenes de microscopía con resolución de fs	47

3.5.2. Método para determinar la incertidumbre de los periodos de los LIPSS . . . . .	47
 III. ¿Para qué?	
4. Matrices de microanillos amorfos en silicio	51
4.1. Resumen . . . . .	51
4.2. Resultados . . . . .	51
4.3. Aportación personal . . . . .	57
4.4. Artículo . . . . .	59
5. LIPSS amorfo-cristalinos en silicio	65
5.1. Resumen . . . . .	65
5.2. Resultados . . . . .	65
5.3. Aportación personal . . . . .	72
5.4. Artículo . . . . .	73
6. LIPSS en cobre	85
6.1. Resumen . . . . .	85
6.2. Resultados . . . . .	85
6.3. Aportación personal . . . . .	92
6.4. Artículo . . . . .	93
7. LIPSS en acero	101
7.1. Resumen . . . . .	101
7.2. Resultados . . . . .	102
7.3. Aportación personal . . . . .	109
7.4. Artículo . . . . .	111
8. Conclusiones	119
9. Publicaciones y contribuciones	121
 Bibliografía	 125

## ÍNDICE DE FIGURAS

1.1.	Gráfica con el impacto e interés creciente de los LIPSS. . . . .	3
1.2.	Tipos de LIPSS y regímenes para su fabricación en acero. . . . .	4
2.1.	Esquemas de los procesos de fotoionización. . . . .	12
2.2.	Tiempos característicos de excitación y relajación al irradiar un material con un pulso láser de femtosegundos. . . . .	14
2.3.	Imágenes de microscopía óptica del proceso de incubación en cobre. . . . .	17
2.4.	Dependencia de $\Delta G$ con el radio del núcleo $r$ . . . . .	18
2.5.	Crecimiento de la fase sólida y diagrama de fases temperatura-entalpía del silicio. . . . .	19
2.6.	Imagen SEM de LIPSS en la superficie de acero. . . . .	20
2.7.	Esquema de los procesos físicos envueltos en la formación de LIPSS. . . . .	21
3.1.	Fotografía y esquema del sistema láser de femtosegundos. . . . .	26
3.2.	Montaje experimental del sistema PG-FROG. . . . .	28
3.3.	Esquema del sistema de irradiación y microscopía <i>in situ</i> . . . . .	30
3.4.	Esquema de la configuración excitación-muestreo del sistema de microscopía con resolución de femtosegundos. . . . .	32
3.5.	Esquema de sistema de medidas de reflectividad en tiempo real. . . . .	35
3.6.	Captura de pantalla con el cuadro de control del programa para el desplazamiento e irradiación de la muestra. . . . .	39
3.7.	Captura de pantalla con el cuadro de control para realizar la calibración mediante el subprograma «Calibration». . . . .	40
3.8.	Captura de pantalla con el cuadro de control para realizar irradiaciones estáticas mediante el subprograma «Static Irradiation». . . . .	41
3.9.	Programa para la búsqueda de la diferencia temporal mínima entre el haz de excitación y el de muestreo, y para la obtención de trazas de correlación cruzada. . . . .	44
3.10.	Programa para registrar trazas de reflectividad en tiempo. . . . .	46

3.11.	Ilustración para la obtención de las barras de error. . . . .	48
4.1.	Microscopía óptica resuelta en el tiempo de estructuras elípticas fabricadas en silicio. . . .	52
4.2.	Mapa y espectro Raman de una estructura anular fabricada en silicio. . . . .	53
4.3.	Imagen de microscopía óptica y análisis de estructuras anulares en la superficie del silicio. .	54
4.4.	Empaquetamiento, topografía de diferentes estructuras fabricadas en silicio. . . . .	55
4.5.	Imagen de microscopía óptica de bandas de silicio amorfo en la superficie. . . . .	56
4.6.	Estudio de las dimensiones de las bandas amorfas en función de la fluencia. . . . .	56
5.1.	Imagen de microscopía óptica de LIPSS producidos en la superficie del silicio mediante irradiaciones estáticas. . . . .	66
5.2.	Imagen de microscopía óptica de LIPSS amorfo-cristalinos en la superficie del silicio. . . . .	67
5.3.	Imagen de microscopía óptica de LIPSS en la superficie del silicio. . . . .	68
5.4.	Patrón de interferencia de campo cercano y lejano a nanoescala. . . . .	70
5.5.	Imagen de microscopía óptica de una red de difracción fabricada con LIPSS amorfo-cristalinos.	71
6.1.	Esquema del escenario de excitación de SPP en la producción de LIPSS. . . . .	86
6.2.	Dependencia entre el ángulo y el periodo de los LIPSS en Cu. . . . .	88
6.3.	Morfología de la superficie del Cu en función del número de pulsos y evaluación del modelo $\delta$ -SPP. . . . .	89
6.4.	Imágenes SEM e interferométricas de la formación LIPSS en función del número de barridos.	90
6.5.	Imágenes de formación y desplazamiento de LIPSS en lámina de cobre. . . . .	91
7.1.	Imágenes SEM de irradiaciones estáticas en acero.	102
7.2.	Estudio de la variación de $\Lambda^+$ en función del sentido del barrido. . . . .	103
7.3.	Evolución del periodo $\Lambda_{BM}^+$ en la superficie del acero en función de $F_{eff}$ y $\theta$ . . . . .	105
7.4.	Modulación, reflectividad y modelo de rugosidad-SPP en acero. . . . .	106
7.5.	Estudio mediante FSM de la dinámica de reflectividad de la superficie del acero al irradiar con un pulso láser. . . . .	107

7.6.	Estudio mediante RTRM de la dinámica de reflectividad de la superficie del acero al irradiar con un pulso láser. . . . .	108
------	--	-----

## ÍNDICE DE TABLAS

3.1.	Tabla con los diámetros del pulso láser en función de la apertura y del ángulo de incidencia del haz. . . . .	31
3.2.	Tabla con las distancias óptimas entre los vértices de los prismas para precompensar la dispersión del haz de muestreo. . . . .	34
3.3.	Tabla de entrada de datos para el programa de irradiaciones estáticas. . . . .	42
7.1.	Relación de $\Lambda_{\text{BM}}^+$ y $\Lambda_{\text{FM}}^+$ en función de $\theta$ y de $N_{\text{eff}}$ . . . . .	104

## NOMENCLATURA

### NOTACIÓN

$\tilde{\bullet}$	$\bullet$ es complejo
$ \bullet $	Valor absoluto de $\bullet$
$\text{Re}(\bullet)$	Parte real de $\bullet$
$\text{Im}(\bullet)$	Parte imaginaria de $\bullet$
$\sin(\bullet)$	Seno de $\bullet$
$\cos(\bullet)$	Coseno de $\bullet$
$\exp(\bullet)$	Exponencial de $\bullet$

### ACRÓNIMOS

ac-LIPSS	<i>amorphous-crystalline laser induced periodic surface structures</i>
AFM	<i>Atomic force microscopy</i>
BM	<i>Backward movement</i>
cf. o cfr.	<i>cónfer</i>
et ál.	<i>et álíi</i>
FFT	<i>Fast Fourier transform</i>

FM	<i>Forward movement</i>
FSM	<i>Femtosecond microscopy</i>
FWHM	<i>Full width at half maximum</i>
HSF-LIPSS	<i>High spatial frequency laser induced periodic surface structures</i>
i. e.	<i>id est</i>
LIPSS	<i>Laser induced periodic surface structures</i>
LSF-LIPSS	<i>Low spatial frequency laser induced periodic surface structures</i>
MO	<i>Microscopía óptica</i>
N.A.	<i>Numerical aperture</i>
RMS	<i>Root mean square</i>
RTRM	<i>Real time reflectivity measurements</i>
SEM	<i>Sanning electron microscopy</i>
SPP	<i>Surface plasmon polariton</i>

#### SÍMBOLOS GRIEGOS

$\delta$	Valor RMS de la rugosidad de superficie	[m]
$\Lambda$	Periodo de los LIPSS	[m]
$\lambda$	Longitud de onda del láser	[m]
$\tau$	Duración del pulso láser	[s]
$\epsilon_0$	Permitividad del vacío	[F/m]
$\epsilon$	Permitividad relativa del material	[-]
$\epsilon_r$	Parte real de $\epsilon$	[-]
$\epsilon_i$	Parte imaginaria de $\epsilon$	[-]
$\sigma$	Longitud de correlación de la rugosidad de superficie	[m]
$\theta$	Ángulo	[°]

#### SÍMBOLOS LATINOS

$d_x$	Diámetro del haz sobre la muestra en el eje x	[m]
E	Energía	[J]
$E_{gap}$	Energía de la banda prohibida	[J]
$f$	Frecuencia de repetición	[1/s]
f	Distancia focal	[m]
$H_F$	Calor latente de fusión	[J/kg]
$H_T$	Calor cedido en la temperatura de fusión	[J/kg]
i	Unidad imaginaria	[-]
N	Número de pulsos	[-]
$N_{eff}$	Número efectivo de pulsos	[-]
n	Parte real del índice de refracción complejo	[-]
$\tilde{n}$	Índice de refracción complejo	[-]
F	Fluencia	[J/m <sup>2</sup> ]
$F_{eff}$	Fluencia efectiva	[J/m <sup>2</sup> ]
G	Energía libre de Gibbs	[J]
k	Parte imaginaria del índice de refracción complejo	[-]

$k_{SPP}$	Vector de onda de un SPP	[1/m]
$S$	Entropía	[J/K]
$\Delta t$	Diferencia temporal	[s]
$t$	Tiempo	[s]
$T_{sl}$	Temperatura de fusión	[K]
$v$	Velocidad	[m/s]
$x, y, z$	Coordenadas cartesianas	[m]





## RESUMEN

---

En este trabajo se aborda la formación controlada de estructuras periódicas superficiales inducidas por láser, LIPSS (*Laser Induced Periodic Surface Structures*), producidas mediante pulsos láser de femtosegundos. Primero, se estudia la formación de micro y nanoestructuras amorfas en silicio cristalino. A continuación, se fabrican franjas amorfo-cristalinas auto-organizadas en superficie (ac-LIPSS) desarrollando control sobre el periodo, el espesor y las dimensiones de dichas franjas. En especial, se descubre cómo seleccionar solo uno de los dos periodos de franjas que se forman al irradiar con ángulo barriendo el haz sobre la muestra en uno u otro sentido.

Se indaga asimismo sobre la formación de LIPSS ablativos en metales. En concreto en cobre. Se logra fabricar un régimen en el que se producen dos periodos distintos que coexisten separados espacialmente. Además, dado que el modelo plasmónico tiende a sobrestimar los periodos producidos en irradiaciones oblicuas, se introduce el parámetro de la rugosidad de superficie dando forma a un modelo plasmónico y de rugosidad. Los resultados teóricos se ajustan mucho mejor a las franjas así obtenidas. Por otro lado, en lámina delgada de cobre, se verifica de forma experimental la importancia del número de barridos en la formación de LIPSS, además del fenómeno de *franja viajera*: franjas que aparentemente se desplazan en la superficie de la muestra durante la irradiación. Se discute su papel en la degradación de los LIPSS formados con un único barrido.

Se continúa el trabajo para el entendimiento de la formación de LIPSS cambiando a acero. Se descubre el *efecto pluma*, que permite seleccionar de forma fina el periodo de las franjas invirtiendo el sentido del barrido del haz. Adicionalmente, se adapta el modelo de rugosidad-plasmónico a materiales absorbentes (como es el caso del acero), haciendo uso de una constante dieléctrica efectiva. Por último, se estudia la dinámica de reflectividad en acero mediante técnicas de microscopía con resolución de femtosegundos y de medidas de reflectividad en tiempo real.



## ABSTRACT

---

The present work addresses the controlled formation of *Laser Induced Periodic Surface Structures* (LIPSS) using femtosecond laser pulses. It started with the formation of amorphous micro- and nanostructures on crystalline silicon. Afterwards, ripples of amorphous-crystalline LIPSS (ac-LIPSS) were fabricated. The study is extended in order to control the period, thickness and lateral dimensions of the fringes. In particular, it was discovered how to select just one of the two periods of ripples that are formed when performing oblique irradiation. The technique consists in sweeping the beam on the sample rather in one or the other direction due to front- or backscatter of the incident laser beam.

In a second stage, we study ablative LIPSS in copper. We identified a processing regime which produces two different periods coexisting with spatial separation. In addition, we introduced a roughness-plasmonic model given that the simple plasmonic model tends to overestimate the periods that are fabricated when irradiations are made with an oblique angle. This new model takes into account the influence of the surface's roughness on the surface plasmon polariton (SPP) formation. The theoretical results fit adequately the ripples thus obtained. Additionally, in thin layers of copper we verified the importance of the number of overscans for the LIPSS formation, along with the *traveling fringes* phenomenon: ripples that are apparently moving across the surface during the irradiation. We have discussed its role in the degradation of LIPSS that are formed with a single scan.

The final part is dedicated to the formation of LIPSS in steel. The *quill writing* effect or non-reciprocal writing was discovered when processing the surfaces at oblique angle while scanning the sample. This phenomenon allows us to select with great finesse the ripples period just by inverting the scan direction. The underlying mechanisms are related to the asymmetric roughness formation at angled incidence. Consequently, different values of roughness at different positions generate different wavevector of the surface plasmon polariton in function of the scan direction. In addition, we have adapted the roughness-plasmonic model to absorbent materials such as steel, using an effective dielectric constant. Finally, we have performed femtosecond pump-probe imaging and real time reflectivity measurements to study the reflectivity dynamics when the sample is irradiated by fs pulses.



## Parte I

### ¿POR QUÉ?

El *porqué* es el pasado, la búsqueda de la fuente. Lo cuadrado. Quizás el principio Newtoniano de causa y efecto. Algo ha sucedido y queremos saber *por qué* ha sucedido. Es el inicio, lugar donde se establece el germen. El motor inicial.

«ὁ οὐ κινούμενον κινεῖ»

*Metafísica*. 1072a.19-20

Aristóteles.



## INTRODUCCIÓN

### 1.1 ESTADO DEL ARTE

Tras el invento del láser y su primera demostración experimental en 1960, pronto fue utilizado para el procesamiento de materiales. En concreto, en las superficies tratadas con múltiples pulsos láser, se descubrió la aparición de una serie de estructuras periódicas: los LIPSS (*Laser Induced Periodic Surface Structures*).[Bir65] Se ha visto que estas estructuras, tan características, pueden originarse en casi cualquier material, como por ejemplo metales,[Sie73; Jai81; Jee88; Col12b; Ökt13; Flo18; Cha19] semiconductores,[Emm73; You83; Bor03; Tsi15; Ges18] dieléctricos[Tem81; Cos03; Wago6; Cui16; Ren18; Sari8] y polímeros.[Bau99; Reb15]

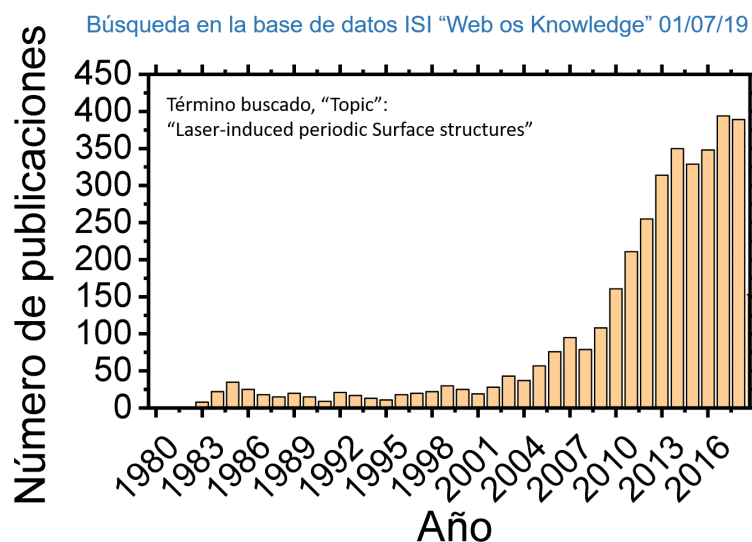


Figura 1.1: Evolución de la actividad investigadora en el campo de los LIPSS, estimada mediante el número de artículos publicados por año hasta el fin de 2018 consignadas en *ISI Web of Knowledge* con el término de búsqueda «Laser-induced periodic surface structures».

El interés de la comunidad científica por los LIPSS no ha parado de crecer en las últimas décadas. Esto se debe, sobre todo, a los cambios que inducen los LIPSS en las propiedades de los materiales.[Kie09; Dus10; Vor12; Mal13; Sug14; Bon17] La funcionalización de materiales mediante LIPSS se encuentra en campos tan diversos como la fotónica,[Kaz16; Gua17] el transporte de fluidos,[Yon15] o la medicina[Cun16; Epp17] entre otros. A ello se le debe sumar que las técnicas para su fabricación son rápidas y poco complejas. La suma de todo esto justifica el interés creciente que suscitan los LIPSS en la

comunidad científica, tal como se ilustra en la Fig. 1.1. En esta gráfica puede observarse el aumento de publicaciones científicas sobre este tema en función del tiempo.

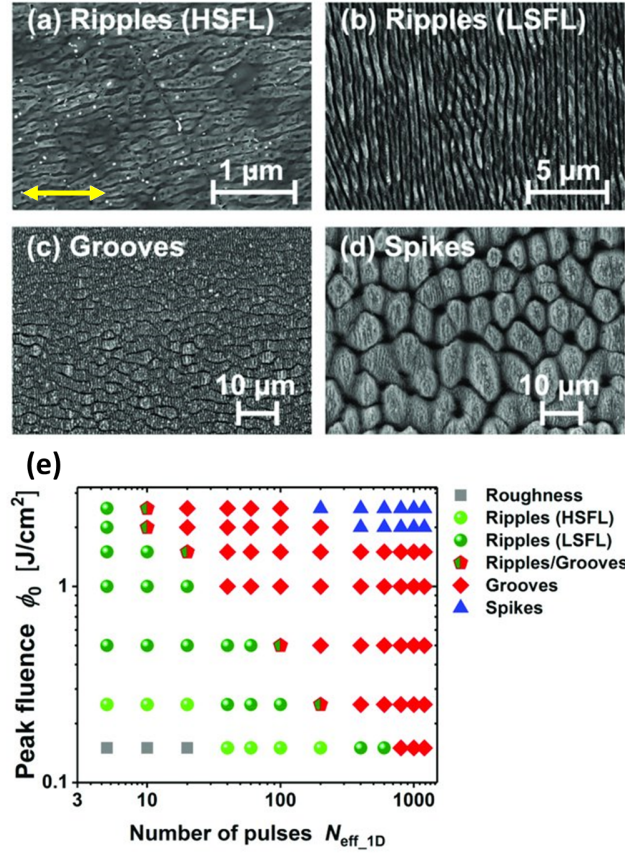


Figura 1.2: Tipos de LIPSS y regímenes para su fabricación en acero con láser de pulsos ultracortos ( $\lambda = 790$  nm,  $\tau = 30$  fs,  $f = 1$  kHz) (a-d) Imágenes de microscopía electrónica de diferentes tipos de LIPSS. (e) Relación entre la fluencia pico (*Peak fluence*) y el número de pulsos ( $N_{eff}$ ) para fabricar franjas (*ripples*) tanto HSF-LIPSS como LSF-LIPSS, surcos (*grooves*) y pilares (*spikes*). La flecha amarilla indica la polarización del haz. IMÁGENES REPRODUCIDAS DE [Bon18].

Cuando se irradian sólidos con luz láser linealmente polarizada, se diferencian cuatro[Tsi15] tipos distintos de LIPSS:

1. Franjas o *ripples* con elevada frecuencia espacial (cfr. Fig. 1.2(a)), también referidos como HSF-LIPSS o HSFL (*High Spatial Frequency LIPSS*). Son franjas periódicas menores que la longitud de onda con la que se irradia,  $\Lambda^{HSF-LIPSS}$ , típicamente  $< 0,5\lambda$ . Se observan en muchos tipos de materiales distintos (cfr. Tabla I en [Bon12]) con orientaciones tanto perpendiculares[Dufog; Roh11] como paralelas[Wuo03; Jia05] a la polarización del haz
2. Franjas o *ripples* con baja frecuencia espacial (cfr. Fig. 1.2(b)), también LSF-LIPSS o LSFL (*Low Spatial Frequency LIPSS*). Son estructuras periódicas con un periodo cercano a la longitud de



onda de irradiación,  $\Lambda^{\text{LSF-LIPSS}} > 0,5\lambda$ . En materiales fuertemente absorbentes, como metales o semiconductores, los LSFL se orientan perpendiculares a la polarización del haz en la mayoría de los casos; en dieléctricos pueden encontrarse orientados de forma perpendicular[Wuo03; Duf09; Ash97] o, en materiales con una banda prohibida grande, paralelos[Reio2; Roh11] a la polarización del haz. Estas estructuras se originan al irradiar con un número bajo de pulsos y con fluencia relativamente baja

3. Surcos o *grooves* (cfr. Fig. 1.2(c)). Constituyen una morfología de surcos periódicos[Ahm14] en distancias de algunos micrómetros. Su orientación es paralela a la polarización del haz y se originan cuando se irradia con un número intermedio de pulsos y a una fluencia moderada
4. Pilares o *spikes* (cfr. Fig. 1.2(d)). Son matrices de conos o pilares[Lin15] de tamaños micrométricos, cuasiperiódicas en rangos de entre los 5 y los 15  $\mu\text{m}$ . Estas matrices se forman a un número alto de pulsos y fluencia elevada

En el caso concreto del acero, Bonse *et. ál* muestran imágenes SEM de los diferentes tipos de LIPSS formados al procesar este material con pulsos láser ultracortos, centrados en  $\lambda = 790 \text{ nm}$  y con polarización horizontal. Pueden verse sus resultados en las Figs. 1.2(a-d). Además, en la Fig. 1.2(e) exponen un esquema sintético de la dependencia de la formación de las distintas estructuras con la fluencia y el número de pulsos.

Con respecto a esta tesis, nuestro estudio sobre LIPSS se centrará exclusivamente en los LSF-LIPSS que forman franjas o *ripples*. Dentro de los LSFL también estudiaremos las franjas amorfo-cristalinas (o ac-LIPSS), un tipo de franjas que se presentan alternando silicio amorfo y silicio cristalino, producidas por debajo del umbral de ablación.

Dado que todo el estudio que presentamos en esta tesis es sobre LSF-LIPSS, es importante advertir al lector de que en el transcurso de estas páginas nos referiremos a estas estructuras indistintamente como *ripples*, franjas o, simplemente, LIPSS.

Como se verá en el Cap. 3, las condiciones de procesado de la Fig. 1.2 son muy similares a las que utilizaremos a lo largo de estas páginas.

## 1.2 OBJETIVOS Y METODOLOGÍA

Cabría pensar que, después de cincuenta años desde su descubrimiento, los LIPSS fuesen un fenómeno comprendido en toda su envergadura. Sin embargo, no es así. Los mecanismos para su formación continúan bajo discusión.[Reio2; Bor03; Wuo03; Cos04; Bono05; Duf09; Rei11; Gur16] Además, las periodicidades de las franjas observadas experimentalmente no se ajustan de forma estricta a la predicha por la teoría,[Bono05; Dus10; Hua10] en concreto para los LIPSS formados a incidencia oblicua. De hecho, no hay demasiados trabajos sobre la de-

pendencia del periodo de los LIPSS con el ángulo de incidencia.[You83; Hwa10; Nür15; Zuh18]

Por otra parte, recientemente se ha descubierto un tipo nuevo de LSF-LIPSS en semiconductores: franjas formadas por debajo del umbral de ablación que alternan material en fase amorfa con material en fase cristalina. Estos LIPSS son conocidos como ac-LIPSS (*amorphous-crystalline LIPSS*).[Kat14; Pue16]

El objetivo global de esta tesis doctoral es comprender y controlar mejor la formación de estas estructuras auto-organizadas. Para ello analizaremos el comportamiento en diferentes materiales. Específicamente, metales y semiconductores irradiados con pulsos láser ultracortos en un espacio de parámetros comprendido por: el número de pulsos, la fluencia, la polarización, sentido del barrido del haz y, especialmente, el ángulo de incidencia del haz. Comenzaremos centrándonos en los novedosos ac-LIPSS, por lo que estudiaremos cómo controlar los cambios entre fase amorfa y cristalina mediante irradiación láser. Luego, indagaremos en la formación de LIPSS en metales y en el papel de la rugosidad de superficie en su formación. En colaboración con el grupo de *Espectroscopía de Superficie y Fotónica de plasmones superficiales*, IEM-CSIC, propondremos un modelo que se ajusta mejor a los resultados experimentales.

### 1.3 ESTRUCTURA Y DISTRIBUCIÓN DE CONTENIDO

La tesis se ha dividido en tres partes:

- Parte I: *Por qué*: Indica las causas y las motivaciones del presente estudio
  - Capítulo 1: *Introducción*. Se realiza resumen del estado del arte, las motivaciones, los objetivos y la metodología
- Parte II: *Cómo*: Describe los fundamentos teóricos y las técnicas empleadas
  - Capítulo 2: *Fundamentos*. Se describen los fundamentos teóricos en los que se sustentan las investigaciones y los experimentos realizados. Se comienza explicando los procesos de excitación, fusión y ablación de un material bajo la influencia de un pulso láser ultracorto. Se continúa con algunos fundamentos de solidificación y recristalización del material. Finalmente, se describen las estructuras periódicas auto-organizadas en superficie inducidas por láser, así como los modelos que dan cuenta de su formación
  - Capítulo 3: *Técnicas experimentales*. Se detallan las técnicas empleadas para la realización de los experimentos, el procesamiento de los datos y su análisis. Comienza con la generación y caracterización de pulsos láser ultracortos. Continúa con

el montaje experimental y las técnicas de caracterización empleadas. La siguiente subsección describe los programas desarrollados en la plataforma LabView® para el manejo del instrumental de laboratorio y un último epígrafe describe los programas utilizados para realizar el análisis y los códigos desarrollados con MATLAB®


- Parte III: *Para qué*: Da cuenta de los resultados obtenidos haciendo un resumen e integrando los artículos que se compendian en esta tesis
  - Capítulo 4: *Matrices de microanillos amorfos en silicio*. Se describen las estructuras anulares amorfo-cristalinas que se han fabricado en silicio e introduce el artículo: «Fabrication of amorphous micro-ring arrays in crystalline silicon using ultrashort laser pulses»
  - Capítulo 5: *LIPSS amorfo-cristalinos en silicio*. Se discute la formación de estructuras amorfo-cristalinas en LIPSS y se introduce el artículo: «Coherent scatter-controlled phase-change grating structures in silicon using femtosecond laser pulses»
  - Capítulo 6: *LIPSS en cobre*. Se describe la formación de LIPSS ablativos en cobre así como un modelo teórico que los describe, y se introduce el artículo: «Surface Plasmon Polaritons on Rough Metal Surfaces: Role in the Formation of Laser-Induced Periodic Surface Structures»
  - Capítulo 7: *LIPSS en acero*. Se discute la formación de LIPSS en acero extendiendo el modelo teórico del capítulo anterior, y se introduce el artículo: «Tuning the period of femtosecond laser induced surface structures in steel: from angled incidence to quill writing»
  - Capítulo 8: *Conclusiones*. Se resumen las conclusiones más relevantes de esta tesis y se proponen diversas líneas de trabajo futuro derivadas de estos estudios



## Parte II

### ¿CÓMO?

El *cómo* es el presente. Busca la forma, establece el método.  
Es el triángulo. Resulta del enlace entre la causa y el efecto.  
Ni las condiciones de contorno ni dónde amanezca el objeto, *sino* las ecuaciones del movimiento y el movimiento en sí. El *cómo* es el ahora, el durante. La acción.



«πάντα γὰρ  
καιρῶι καλὰ»  
*Edipo rey.* 1516  
Sófocles.



En el presente capítulo introducimos los fundamentos teóricos sobre los que se sustentan los experimentos realizados en el transcurso de esta tesis. Como veremos en el siguiente capítulo, nuestra herramienta de trabajo es un láser de pulsos ultracortos y ultraintensos. El procesar materiales con pulsos láser ultracortos tiene varias ventajas. Entre ellas, podemos considerar que la energía que porta un pulso láser ultracorto se deposita de forma esencialmente instantánea. De este modo, la transferencia de energía al material es muy eficiente y, además, nos permite estudiar los procesos que ocurren en el material cuando el pulso ya ha sido absorbido. Comenzamos este capítulo con cómo se produce la excitación del material para luego discutir brevemente las transiciones de fase asociadas. Después describiremos los fundamentos necesarios sobre procesos de solidificación rápida. Por último, introducimos los conceptos básicos asociados a la generación de estructuras periódicas superficiales auto-organizadas, los LIPSS.

## 2.1 EXCITACIÓN Y RELAJACIÓN DE PORTADORES FOTOGENERADOS POR PULSOS LÁSER ULTRACORTOS

### 2.1.1 *Generación y excitación de portadores*

La absorción de la luz por un medio depende del tipo de material. En el caso de los metales, la energía de los fotones se absorbe mediante sus electrones libres (portadores). En el caso de semiconductores o dieléctricos es necesario excitar los electrones, que pasan de la banda de valencia a la banda de conducción. Para ello, la energía del fotón debe ser mayor o igual a la energía de la zanja prohibida (*bandgap* en inglés),  $\hbar\omega \geq E_{\text{gap}}$ , entre una y otra banda. De este modo, un electrón pasa de la banda de valencia a la banda de conducción en virtud de la denominada fotoionización lineal.[Eino5] No obstante, si la intensidad de la luz es muy elevada, en semiconductores y dieléctricos pueden producirse fenómenos no lineales como la absorción multifotónica o la ionización por efecto túnel.

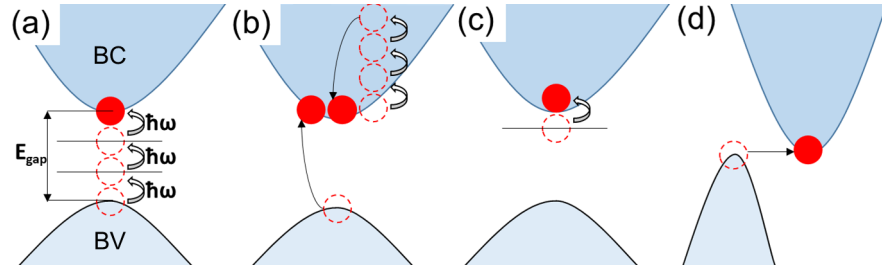


Figura 2.1: Esquemas de los procesos de fotoionización: (a) absorción multifotónica, (b) ionización por impacto, (c) ionización por defectos y (d) ionización por efecto túnel. Los círculos representan electrones. BC: Banda de conducción. BV: Banda de valencia.

#### 2.1.1.1 Absorción multifotónica

La absorción o ionización multifotónica consiste en la excitación de un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción absorbiendo de forma instantánea  $k$  fotones,[Göp31] con  $k \geq 2$ , de modo que  $\sum_{n=1}^k \hbar\omega_n \geq E_{\text{gap}}$ . Es decir, en la absorción multifotónica la suma de las energías de cada uno de los fotones absorbidos,  $\hbar\omega_n$ , debe de ser mayor o igual a la energía del *gap*.

Este fenómeno se describe mediante la transición a través de un conjunto de estados intermedios de energía denominados niveles virtuales,<sup>1</sup> tal como se representa en la Fig. 2.1(a). Salvar la distancia energética para promocionar un electrón depende de la sección eficaz de absorción no lineal y de la intensidad del haz. Probabilísticamente, este es un fenómeno que necesita de una densidad fotónica muy elevada. Esta es la razón por la que la absorción multifotónica no fue demostrada[Kai61] hasta tres décadas después de su formulación teórica, con la llegada de los láseres pulsados y las altas intensidades lumínicas que con ellos se logran.

#### 2.1.1.2 Ionización por efecto túnel

Junto con la absorción multifotónica el otro proceso dominante en la fotogeneración de portadores es la ionización por efecto túnel. Cuando se somete un material a un campo electromagnético suficientemente intenso, usualmente en el orden de 10 GV/m o superior, este puede sufrir una deformación en su estructura de bandas. Ello provoca una reducción del *gap* eléctrico que permite el tránsito de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción mediante efecto túnel.[Kel65] En la Fig. 2.1(d) se muestra un esquema de este proceso.

<sup>1</sup> Los estados virtuales poseen una vida media nula, en contraste con estados reales del sistema.



### 2.1.1.3 Ionización por impacto y efectos de avalancha de carga

Los electrones en la banda de conducción pueden absorber la radiación incidente aumentando así su energía cinética. Si la energía cinética del electrón supera la energía del *gap*, puede producirse la promoción de un electrón adicional desde la banda de valencia a la banda de conducción mediante una colisión inelástica entre ambos. Este proceso involucra la interacción entre un fotón, un electrón y, usualmente, un fonón.<sup>2</sup> Como resultado, se da lugar a la aparición de dos electrones en la banda de conducción tal como se muestra en la Fig. 2.1(b). De este modo se aumenta la cantidad de electrones en esta banda, propiciando así la ionización por impacto de más electrones. Este fenómeno de retroalimentación o cascada de la ionización por impacto se conoce como *efecto de avalancha de carga*.

### 2.1.1.4 Ionización por defectos

Los materiales pueden presentar defectos en su estructura, en forma de átomos en posición intersticial o sustitucional, átomos que pertenecen a otra especie química, enlaces no saturados, etc.[Kit75] Estos defectos crean niveles de energía persistentes en la banda prohibida de energía (cfr. Fig. 2.1(c)). Los electrones en estos estados intermedios pueden ser excitados a la banda de conducción de forma similar, tanto mediante procesos de excitación lineales como no lineales. Los defectos pueden formarse, a su vez, de manera acumulativa cuando se irradia con varios pulsos sobre una misma zona, fenómeno conocido como incubación.

### 2.1.2 Relajación de portadores fotogenerados: interacciones electrón-electrón y electrón-fonón

Como resultado de los procesos de excitación lineales y no lineales comentados en el punto anterior la temperatura electrónica del sistema se incrementa. Sin embargo, dada la naturaleza ultrarrápida de los pulsos de femtosegundos, al terminar de interactuar con el pulso, la energía cinética de los electrones fotoexcitados no es inicialmente uniforme. La termalización del plasma de electrones libres se produce mediante interacción Coulombiana (*interacciones electrón-electrón*). Las interacciones electrón-electrón homogeneizan la temperatura electrónica típicamente en decenas de femtosegundos[Lin97] tal como se indica en la Fig. 2.2.

Cuando se alcanza este estado aún no se ha transferido energía de los electrones a la red de átomos (iones) y, por tanto, la temperatura de los electrones libres es muy elevada en comparación con la temperatura de la red. Eso significa que el material se encuentra en un

<sup>2</sup> Para el caso de materiales con *gap* indirecto, donde es necesario un fonón para conservar tanto el momento como la energía

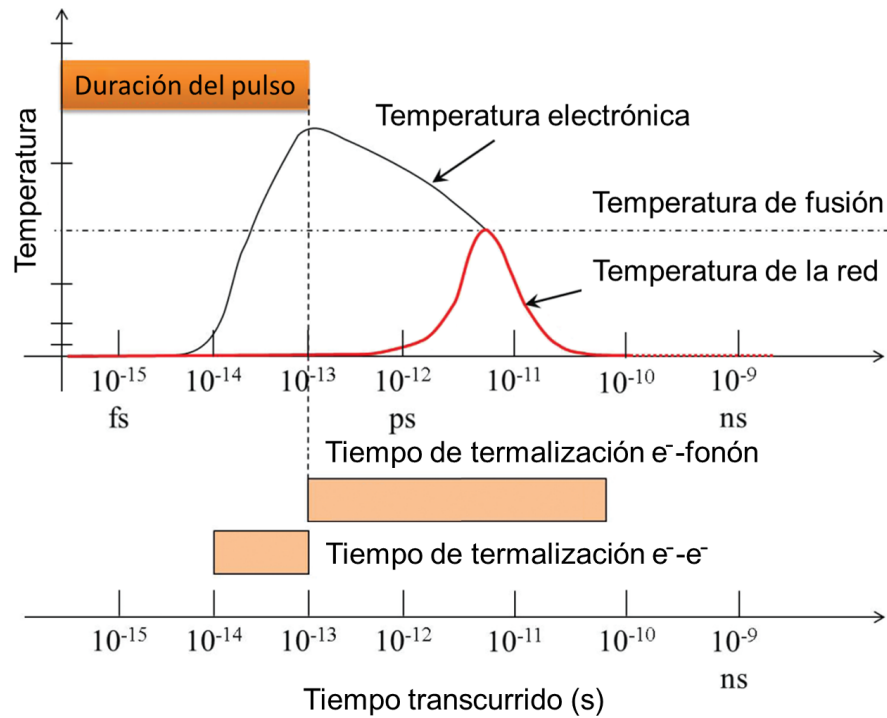


Figura 2.2: Tiempos característicos de excitación y relajación al irradiar un material con un pulso láser de femtosegundos. IMAGEN ADAPTADA DE [Goy16].

estado transitorio con dos temperaturas diferentes. El sistema tenderá al equilibrio mediante la interacción de los electrones con la red. Esto se logra por medio de colisiones inelásticas de los electrones con los iones de la red (*interacción electrón-fonón*). El régimen de tiempo para la transferencia de energía entre los electrones y la red depende del material y suele encontrarse en la escala de picosegundos.[Lin97] La Fig. 2.2 ilustra estos tiempos característicos. A partir de este momento, la temperatura del sistema crece globalmente y se producen diferentes transformaciones de fase de naturaleza térmica.

## 2.2 TRANSICIONES DE FASE INDUCIDAS POR PULSOS ULTRACORTOS

### 2.2.1 Proceso de ablación

La ablación láser es el proceso de retirar átomos de la superficie de un sólido al irradiar con un láser suficientemente intenso como para llevar la temperatura del material por encima de la temperatura de evaporación y puede ocurrir incluso antes del proceso de fusión. Tras la relajación de los portadores fotogenerados, la temperatura del sistema sube de forma muy abrupta. Dada la rapidez del proceso el sistema no dispone de tiempo suficiente como para expandir la red, por lo que su volumen se mantiene constante durante el proceso de

calentamiento en un estado sólido. Durante este proceso, el material se expande isoentrópicamente, produciéndose la formación de burbujas de gas y desencadenándose la descomposición binodal del sólido: el material alcanza un estado formado por una mezcla de fases líquida y gaseosa que se expande.

Como se ha visto en la Fig. 2.2, dado que al irradiar con pulsos de femtosegundos durante la duración del pulso la red aún no ha tenido tiempo de calentarse, los alrededores de la zona que se irradia se ven muy poco afectados. Es característico de este tipo de láseres el producir unos cráteres de ablación bien definidos.

#### 2.2.1.1 Formación de anillos de Newton transitorios

Durante el proceso de expansión en la ablación se forma una onda de rarefacción que se propaga hacia el interior del material. Si la energía con la que se irradia es suficientemente alta, esta onda viaja hasta la intercara con el material no modificado y una vez ahí se refleja en la dirección opuesta.[Linoo] Como consecuencia se genera una estructura con forma de burbuja compuesta por una mezcla de líquido-gas de baja densidad en su interior. Esta burbuja es eyectada desde la superficie del material. De este modo se forman dos superficies que pueden dar lugar a anillos de Newton<sup>3</sup> Transitorios.[Sok98a; Sok98b]

*Rarefacción acción o efecto de reducir la densidad de un cuerpo. Antónimo de compresión.*

#### 2.2.2 Fusión térmica

La cantidad de calor necesario,  $H_T$ , para llevar al medio a través de su capacidad calorífica a la temperatura de fusión depende del material. Adicionalmente, se debe tener en cuenta el *calor latente* o *entalpía de fusión*,<sup>4</sup>  $\Delta H_F$ . Es decir, además de la energía necesaria para que el material alcance la temperatura de fusión se requiere adicionalmente de energía suficiente para que se produzca el cambio de fase. Cabe destacar que la relación entre ambos parámetros,  $\Delta H_F/\Delta H_T$ , es propia del tipo de material. Generalmente para semiconductores  $\Delta H_F/\Delta H_T > 1$ , mientras que en metales  $\Delta H_F/\Delta H_T < 1$ . [All13]

Si la excitación láser es suficientemente rápida, el material puede llegar a un estado termodinámico fuera del equilibrio. Justo después de la termalización entre los electrones y la red la presión y la temperatura del sistema son muy elevadas. El proceso de fusión térmica comenzará, según Lindemann,[Lin10] cuando se alcance una inestabilidad vibracional de la red; según Bron,[Bor39] cuando la red deje de tener la rigidez suficiente para soportar una vibración elástica.

3 Los anillos de Newton son un fenómeno fruto de un patrón interferencia causado por la reflexión de la luz entre dos superficies. Se manifiesta como una serie de anillos concéntricos brillantes y oscuros que se alternan.

4 La entalpía de fusión interviene asimismo en el proceso de solidificación.

### 2.2.3 Fusión no-térmica inducida por excitación electrónica en semiconductores

En semiconductores con enlace tetraédrico pueden iniciarse también fenómenos denominados de fusión no térmica (*non-thermal melting* en inglés). Este es un mecanismo de desorden estructural de naturaleza electrónica y previo a la termalización electrón-fonón. Shank *et al.* [Sha83] registraron mediante microscopía con resolución de femtosegundos el cambio de las propiedades ópticas en la superficie del silicio irradiado con pulsos de fs. Observaron que ocurría un cambio de reflectividad similar al de la transición sólido-líquido solo unos centenares de femtosegundos tras la excitación, mucho antes de lo esperado (algunos picosegundos). Este mecanismo fue confirmado más tarde en otros semiconductores como por ejemplo AsGa. [Sok91]

Fruto de la investigación resultó que cuando en un semiconductor se promocionan en torno al  $\approx 10\%$  de los electrones de valencia a la banda de conducción, [Sta92] el desbalance de carga produce una inestabilidad, debilitando de forma crítica el enlace covalente responsable de la cohesión del sólido. Esta inestabilidad provoca que los átomos se desplacen de sus posiciones de equilibrio, desordenando la estructura del material y modificando sus propiedades ópticas y estructurales. Este fenómeno ocurre unas pocas centenas de femtosegundos tras la excitación. En dicha interacción la estructura de bandas se distorsiona y el *gap* desaparece. [Sta94; Sun02] De este modo, el material adquiere propiedades metálicas.

Cabe destacar que todos los estudios arriba citados se basaron en experimentos tipo excitación-muestreo (*Pump-Probe microscopy*) [Dow85] utilizando láseres a longitudes de onda en el visible o el infrarrojo. Dado que la longitud de onda de muestreo era muy superior a las dimensiones de los enlaces de la red, la técnica no era capaz de resolver las modificaciones estructurales de manera directa, por lo que limitaba al estudio de las propiedades ópticas. No fue hasta el año 2001 cuando se logró estudiar de manera directa dichos cambios estructurales de la red con pulsos de sondeo de rayos X, [Soko1]  $\lambda = 0,275\text{ nm}$ , teniendo una longitud de onda comparable a la distancia interatómica.

### 2.2.4 Efectos de incubación

El umbral para la ablación con láseres pulsados decrece después de irradiar la superficie con varios pulsos. Este fenómeno se denomina incubación y existen diversos modelos sobre su origen. Se ha propuesto que la incubación se debe a la acumulación de defectos tanto puntuales como extensos que resultan del estrés térmico inducido por la acción repetida de pulsos láser. [Lee82] El aumento de la densidad de defectos afecta a la cohesividad del medio provocando un descenso en los umbrales de daño, fusión y ablación. Adicionalmente, Lausten

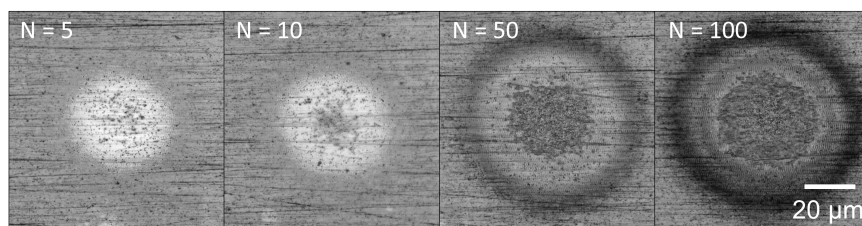


Figura 2.3: Imágenes de microscopía óptica de una superficie de Cu tras irradiar con diferente número de pulsos láser,  $N$ , con una fluencia inferior al umbral de dañado.

*et ál.*[Lau02] han indicado que la incubación podía ser consecuencia de un incremento en la absorción debido al aumento de rugosidad de la superficie. En la Fig. 2.3 se muestran imágenes ópticas de una superficie de cobre después de ser irradiada con diferente número de pulsos láser con una fluencia ligeramente por debajo del umbral de dañado de una superficie virgen.

### 2.3 PROCESOS DE SOLIDIFICACIÓN RÁPIDA Y RECRISTALIZACIÓN

La difusión de calor fuera del volumen de excitación comienza a producirse en la escala de picosegundos.[Ben07] El enfriamiento del material sucede como consecuencia de la difusión del calor desde el volumen afectado hasta las zonas a su alrededor, que se encuentran a una temperatura más fría, por lo que se genera un gradiente,  $\nabla T$ . La solidificación es el proceso de transformación de fase desde el estado líquido al sólido cuando la temperatura del sistema desciende por debajo de la temperatura de fusión. El material solidifica a una temperatura menor que  $T_{sl}$ . La diferencia entre la temperatura de fusión y de solidificación se conoce como subenfriamiento o *undercooling* en inglés. El proceso de solidificación sucede en dos etapas. La primera es la nucleación de la fase sólida en la fase líquida y la segunda el crecimiento de los núcleos sólidos a medida que desciende la temperatura. Por tanto, durante la solidificación coexisten ambas fases, sólida y líquida.

Para la descripción de estos procesos tendremos en cuenta las propiedades termodinámicas. La energía libre de Gibbs,  $G$ , de un sistema compuesto en una sola fase se define como:

$$G = H - TS \quad (2.1)$$

Siendo  $H$  la entalpía y  $S$  la entropía. La temperatura de fusión  $T_{sl}$  es la temperatura a la que el líquido y el sólido tienen la misma energía libre  $G$ . Un sistema alcanza el estado de equilibrio cuando  $G$  es mínima a una temperatura dada. Es de esperar que un material

solidifique cuando el líquido se enfría por debajo de su temperatura de fusión  $T_{sl}$ , pues se pasa a un estado energético más favorable. Por tanto, la variación de energía libre asociada a la solidificación ha de ser negativa:

$$\Delta G = G_{\text{sólido}} - G_{\text{líquido}} < 0 \quad (2.2)$$

### 2.3.1 Nucleación y radio crítico

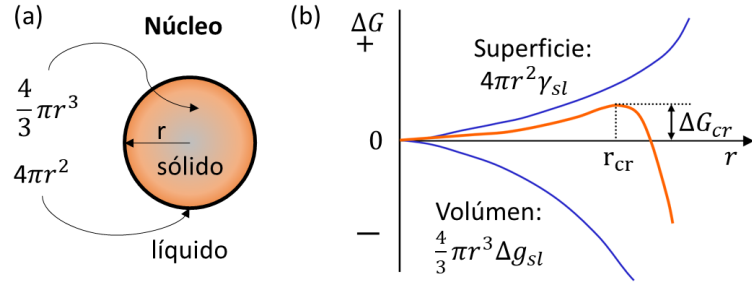


Figura 2.4: (a) Representación de un núcleo esférico. (b) Gráfica con la dependencia de  $\Delta G$  con función del radio del núcleo  $r$ .

Según la teoría clásica de nucleación,[Vol26] la cual asume la formación de núcleos esféricos, existen dos contribuciones en la variación de energía libre asociada al proceso de nucleación: (a) Un término relativo a la energía libre de Gibbs por unidad de volumen,  $\Delta g$ , propio de la transformación líquido-sólido y (b) un término relativo a la energía de interfase sólido-líquido,  $\gamma_{sl}$ , asociado a la formación de la superficie que separa el núcleo sólido del resto del líquido. De este modo, la variación local de la energía libre puede escribirse como:

$$\Delta G = \frac{4\pi}{3}r^3\Delta g + 4\pi r^2\gamma_{sl} \quad (2.3)$$

En la Eq. 2.3, vemos que la contribución de  $\Delta g$  decrece con  $r^3$  mientras que la energía necesaria para preservar la superficie aumenta con  $r^2$ . Tal como se ilustra en la Fig. 2.4, habrá un radio crítico,  $r_{cr}$ , a partir del cual la energía libre disminuye, haciendo que el núcleo se vuelva estable y permitiendo que crezca. La energía libre correspondiente a la formación de un núcleo supercrítico suele denominarse *barrera de nucleación*,  $\Delta G_{cr}$ .<sup>5</sup>

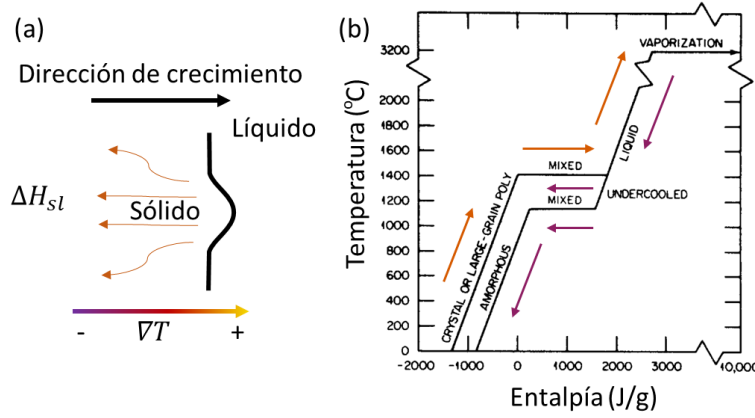


Figura 2.5: (a) Dirección de crecimiento de la fase sólida con el calor latente,  $\Delta H_F$ , se disipa en el sólido en la dirección contraria al gradiente de temperatura,  $\nabla T$ . (b) Diagrama de fases en función de la temperatura-entalpía del silicio. IMAGEN ADAPTADA DE [Woo84].

### 2.3.2 Crecimiento cristalino

Una vez que se ha alcanzado el tamaño crítico los núcleos pueden crecer. El crecimiento se produce a medida que los átomos del líquido se incorporan al núcleo sólido ya formado. Esto genera una cantidad de calor latente,  $\Delta H_F$ , que debe disiparse. Cuando mayor sea la disipación del calor latente más rápida será la velocidad de solidificación. Esta disipación la determina principalmente el gradiente de temperaturas en la interfase sólido-líquido, [Spa82] aunque la conductividad térmica de las fases involucradas así como las entalpías correspondientes también juegan un papel importante.<sup>6</sup> En la Fig. 2.5(a) se muestra un esquema del proceso de crecimiento. En esta figura podemos ver cómo  $\Delta H_F$  fluye hacia el interior del material.

El gradiente de temperaturas será mayor cuanto mayor sea el subenfriamiento del sistema. De aquí se deriva que la velocidad de nucleación y crecimiento están limitadas principalmente por el valor del subenfriamiento. Esto, a su vez, define la forma y el tamaño de los granos del sólido, [Mah18; Fre12] así como la calidad cristalina del material resultante, que puede ser amorfo en casos de un subenfriamiento elevado.<sup>7</sup> En la Fig. 2.5(b) puede verse un esquema con los diagramas de fase del silicio en función de la entalpía y la temperatura. Cabe destacar el segmento rotulado con *Undercooled*. Como se aprecia, para solidificar en fase amorfa, el silicio requiere de un subenfriamiento

5 No obstante y en la práctica, la presencia de impurezas en el líquido o los bordes del recipiente que lo contienen reducen considerablemente  $\Delta G_{cr}$ , debido a que la componente superficial de la energía libre es menor. Este fenómeno es conocido como nucleación heterogénea.

6 El proceso de solidificación puede suceder asimismo de forma volúmica en presencia de un subenfriamiento elevado, incluso si el gradiente de temperaturas es pequeño.

7 Si existe un exceso de subenfriamiento la velocidad de la intercara será muy elevada, no permitiendo que en ella se generen fases cristalinas por carecer de tiempo para reorganizar la estructura. [Tho83]



considerable. Las líneas horizontales representan las mezclas de fases que ocurren durante la solidificación, en las cuales existe material en fase amorfa y líquida, en fase cristalina y líquida o, en términos generales en el espacio entre las dos líneas horizontales, fases amorfa, cristalina y líquida.

#### 2.4 ESTRUCTURAS PERIÓDICAS AUTO-ORGANIZADAS EN SUPERFICIE INDUCIDAS POR IRRADIACIÓN CON LÁSER

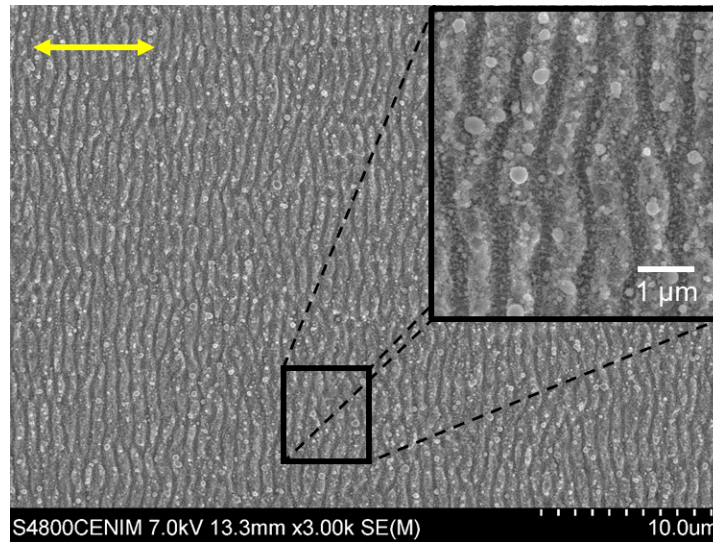


Figura 2.6: Imagen SEM de LIPSS en la superficie de una muestra de acero. La irradiación fue realizada a  $\theta = 0^\circ$  con un láser de longitud de onda central  $\lambda = 800$  nm. La flecha amarilla representa orientación de la polarización del haz.

Tal y como se ha explicado en la introducción (cfr. Sec. 1.1), los LIPSS (*Laser Induced Periodic Surface Structures*) son un fenómeno auto-organizativo. Las estructuras no se producen por escritura directa del láser, sino que se auto-organizan en el área en la que los pulsos láser interactúan con el material. Para los LSF-LIPSS (*Low Spatial Frequency-LIPSS*), LIPSS de baja frecuencia espacial, las franjas o *ripples* tienen un periodo del orden de la longitud de onda del láser de irradiación. En semiconductores y metales, la orientación de estas franjas suele ser perpendicular a la polarización del haz. En la formación de estas estructuras contribuyen varios de los procesos detallados en la Sec. 2.1 y la Sec. 2.3. En la Fig. 2.6 se muestra una imagen SEM con LIPSS fabricados en acero a incidencia normal barriendo con un haz láser centrado en  $\lambda = 800$  nm sobre la superficie, e irradiando con 100 pulsos por unidad de área. En el inserto de esta imagen pueden observarse con más detalle una serie de franjas periódicas con una periodicidad cercana a  $\lambda$ .

Ha pasado más de medio siglo desde el descubrimiento de los LIPSS. No obstante, los mecanismos para su formación siguen bajo debate. La



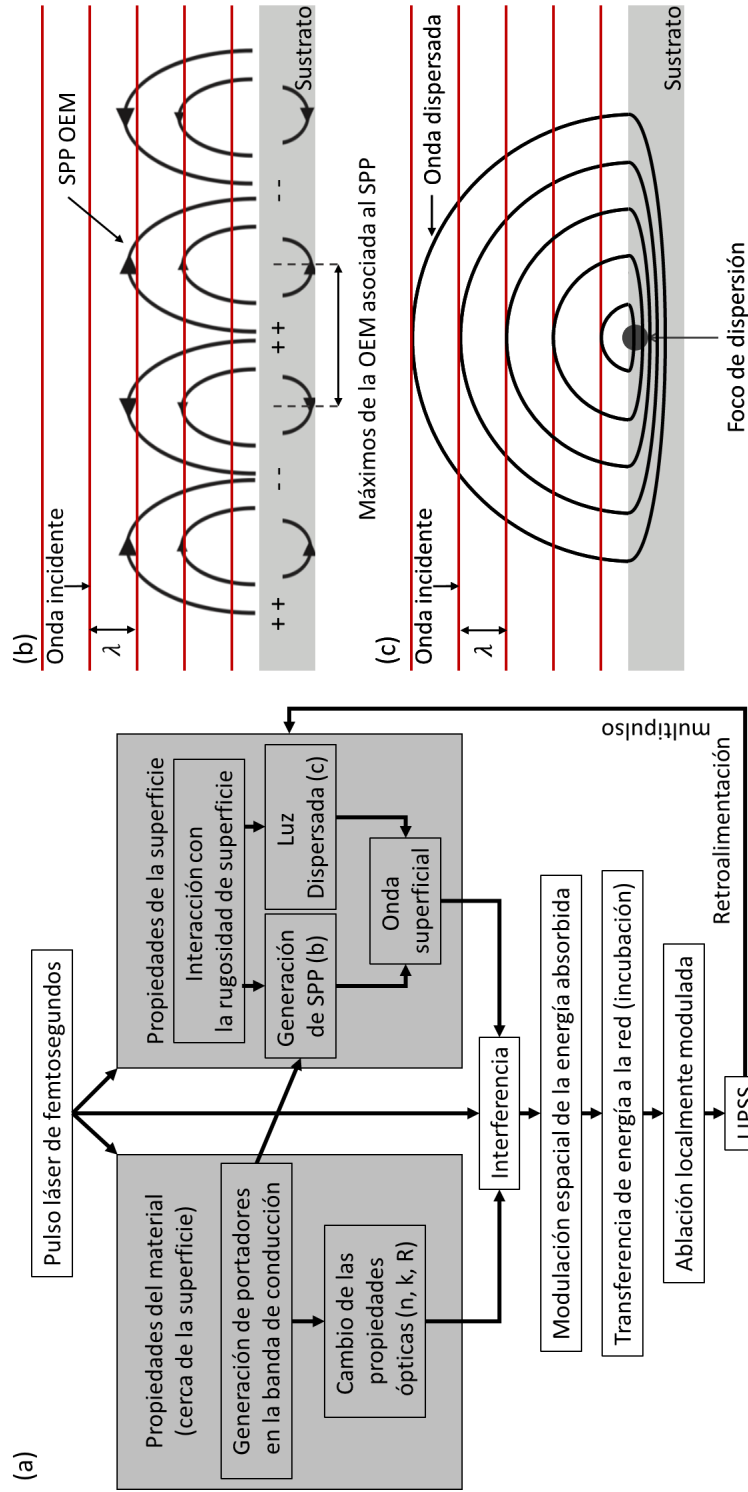


Figura 2.7: (a) Esquema de los procesos físicos involucrados en la formación de LIPSS bajo irradiaciones láser de femtosegundos. IMAGEN ADAPTADA DE [BON11].  
 Generación de la onda superficial, curvas sólidas negras, por medio de (b) la onda electromagnética asociada al plasmón polaritón de superficie o (c) al campo dispersado por imperfecciones en la superficie. Las líneas horizontales rojas representan el campo incidente.

teoría inicial, desarrollada por Sipe *et al.* [Sip83], propone que el campo incidente interfiere con una *onda superficial* de luz dispersada de modo que se genera una modulación local en la intensidad, formando un patrón con máximos y mínimos de intensidad. En la Fig. 2.7(a) se representan de forma sintética los procesos envueltos en la formación de LIPSS. Por un lado, el pulso láser genera electrones libres (*cfr.* 2.1.1) modificando las propiedades ópticas del material. La excitación de electrones libres, en ciertas condiciones, pueden dar lugar a la generación de plasmones polaritones de superficie (SPPs), proceso facilitado por la rugosidad del material. Por otro lado, la rugosidad también dispersa la luz incidente en el plano de la superficie. Ya sea por la onda electromagnética asociada al plasmón (Fig. 2.7(b)) o por la onda electromagnética asociada a la luz dispersada por la superficie (Fig. 2.7(c)) o por la aportación de ambos procesos, se genera una *onda electromagnética superficial*. Esta onda interfiere con el pulso incidente produciendo un patrón espacial con máximos y mínimos de intensidad.

El perfil espacial de depósito de energía en la zona afectada condiciona la morfología y fases del material finalmente solidificado. Si la energía depositada en los máximos es suficientemente elevada el material se funde (Subsec. 2.2.2), pudiendo llegar a ablacionarse (Subsec. 2.2.1), para luego solidificar la capa fundida remanente (Subsec. 2.3). Usualmente, los LIPSS se forman como resultado de múltiples pulsos.<sup>8</sup> Esta retroalimentación posiblemente esté ligada al proceso de incubación (Subsec. 2.2.4). Los primeros pulsos inducen una mayor rugosidad en la superficie de modo que el acoplo energético de las siguientes irradiaciones se ve favorecido.

Como se ha indicado, el origen de esta onda superficial se suele atribuir a la luz dispersada [Grä15; Zha15; Fue17] por la rugosidad de la superficie del material o al campo asociado a un plasmón polaritón de superficie. [Mai07; Hua09] En la literatura se encuentran diferentes modelos para la predicción del periodo de las franjas. [Jai81; Sip83; Bon05; Duf09; Bon09; Sko12; Hua09] A continuación, presentaremos los dos modelos principales: el que se fundamenta en la dispersión de la luz por la rugosidad de superficie (*modelo de dispersión*) y el que se basa en el mecanismos de interferencia con plasmones polaritones de superficie (*modelo de SPP* o *modelo plasmónico*).

#### 2.4.1 Modelo plasmónico (SPP)

El modelo plasmónico se basa en la formación de plasmones polaritones de superficie (SPP). Un SPP es una onda electromagnética que

<sup>8</sup> No obstante, Bonse *et al.* [Bon09] han mostrado resultados con la formación de LIPSS en silicio irradiado con un único pulso cuando la superficie tiene suficientes defectos y Gurevich, [Gur16] la formación de LIPSS en metales irradiados con un único pulso en una superficie con la temperatura modulada.

se propaga en la interfase de un metal con el medio incidente, normalmente aire.[Baro3] Los SPPs requieren de un material metálico o, más precisamente, una población grande de electrones libres o cuasilibres. De este modo, pueden llegar a producirse SPPs en semiconductores y dieléctricos en estado de excitación, es decir, cuando son irradiados con láseres de pulsos ultracortos gracias a la generación de portadores discutidos en la Subsec. 2.1.1.

En este mecanismo, las franjas se producen por la interferencia entre la luz incidente y el plasmón polaritón de superficie. El modelo estándar para la predicción de los periodos producidos por la propagación de un SPP en una interfase plana aire-metal es de la forma[Bon92; Maio7]:

$$\Lambda_{\text{SPP}}^{\pm} = \frac{\lambda}{\text{Re}(\tilde{n}) \mp \sin(\theta)} \quad (2.4)$$

cuando  $\lambda$  la longitud de onda del láser.  $\text{Re}(\tilde{n})$  es la parte real del índice de refracción complejo de la interfase, proporcional al vector de onda del SPP ( $k_{\text{SPP}}^{(0)}$ ):

$$\tilde{n} = k_{\text{SPP}}^{(0)} \cdot \lambda / (2\pi) = [(\epsilon_{\text{aire}} \cdot \epsilon_{\text{metal}}) / (\epsilon_{\text{aire}} + \epsilon_{\text{metal}})]^{1/2} \quad (2.5)$$

donde  $\epsilon_{\text{aire}}$  y  $\epsilon_{\text{metal}}$  son las funciones dieléctricas del aire (o del medio de incidencia) y del metal respectivamente. Para la excitación de SPPs se requiere que la parte real de la función dieléctrica del metal sea menor que  $-1$ . [Rah80] Como la función dieléctrica compleja es de la forma  $\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i = (n + ik)^2$ , esta condición se puede escribir como

$$\text{Re}(\epsilon_{\text{metal}}) = n^2 - k^2 < -1. \quad (2.6)$$

Que es equivalente a la condición  $|\epsilon_r| \gg |\epsilon_i|$ . Tanto  $n$  como  $k$  dependen de la frecuencia de la luz, por lo que los SPPs solo podrán formarse a ciertas longitudes de onda de irradiación. En la región de 800 nm los metales como Al, Ag y Cu tienen  $\text{Re}(\epsilon_{\text{metal}}) < -1$ , mientras que Mo, W o el acero, muestran una  $\text{Re}(\epsilon_{\text{metal}})$  positiva. Sin embargo, se han reportado también LIPSS en materiales de este tipo,[Voro8] lo que remarca nuevamente la importancia de la contribución de la rugosidad y de la excitación transitoria del medio que modifica las propiedades ópticas del material, permitiendo la formación de SPPs.

### 2.4.2 Modelo de dispersión

El modelo de dispersión atribuye la formación de los LIPSS a la interferencia con la luz dispersada por la rugosidad superficial. En la Fig. 2.7(c) se ilustra el fenómeno. La pequeña esfera (en negro) representa la rugosidad de la superficie del material que dispersa la luz incidente. En su descripción matemática el periodo de los LIPSS es[Sip83]:

$$\Lambda^{\pm} = \frac{\lambda}{(1 \mp \sin \theta)} \quad (2.7)$$

siendo  $\theta$  el ángulo de incidencia del láser y  $\lambda$  la longitud central del láser. Pese a la simplicidad de esta ecuación, es un modelo ampliamente utilizado para predecir los periodos en semiconductores y en dieléctricos, donde la formación y propagación de plasmones es más difícil de observar por su propia naturaleza. Como en el modelo plasmónico, el modelo de dispersión predice dos periodos para cada ángulo de incidencia,  $\Lambda^+$  y  $\Lambda^-$ , que serán iguales cuando  $\theta = 0^\circ$ .

Como se ha indicado anteriormente, se ha irradiado con pulsos ultracortos la superficie de diferentes materiales: silicio, cobre y acero. En este capítulo se describirán las técnicas experimentales empleadas durante el transcurso de estos estudios. Asimismo, describiremos las herramientas utilizadas para la caracterización, postprocesado y análisis de los resultados. En un primer bloque se describe el sistema de generación y amplificación de pulsos ultracortos; el segundo bloque versa sobre el montaje experimental del sistema de irradiación, las técnicas de microscopía con resolución temporal de femtosegundos y las medidas de reflectividad en tiempo real. Un tercer bloque trata sobre el software implementado con LabView® para el control de los experimentos. En el cuarto bloque se describen las técnicas de caracterización empleadas y el quinto y último bloque describe el análisis de los resultados y los programas empleados para tal fin.

### 3.1 GENERACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PULSOS LÁSER

En este epígrafe se describe cómo se generan los pulsos ultracortos y cómo se amplifican. Luego, se presenta un montaje no comercial que permite caracterizar su forma temporal y espectral.

#### 3.1.1 Generación de pulsos ultracortos y ultraintensos

Disponemos de un sistema láser de estado sólido pulsado en régimen de femtosegundos. Es una solución comercial de *Spectra Physics*<sup>1</sup> compuesta por dos etapas: la generación de pulsos ultracortos (oscilador *Tsunami*) y su amplificación posterior (amplificador *Spitfire Pro*). Los medios activos en ambas etapas son sendos cristales de  $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ . Cada uno de estos cristales se excita mediante un láser de bombeo con una longitud de onda central cercana a 530 nm, donde el  $\text{Ti}^{3+}$  muestra una banda de absorción intensa.

El bombeo del *Tsunami* se realiza mediante un láser de estado sólido, *Millenia* que emite a 532 nm de forma continua a una potencia media de 4,8 W. En estas condiciones de excitación el cristal de  $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$  emite en un intervalo espectral ancho (650-1100 nm). Se utiliza un modulador acusto-óptico para inducir el anclado de los modos de la cavidad láser del *Tsunami*. Una vez el sistema está anclado el modulador acusto-óptico deja de ser necesario, ya que el anclado en modos se mantiene

---

<sup>1</sup> Los nombres comerciales de los aparatos y dispositivos se indicarán en cursiva de aquí en adelante.

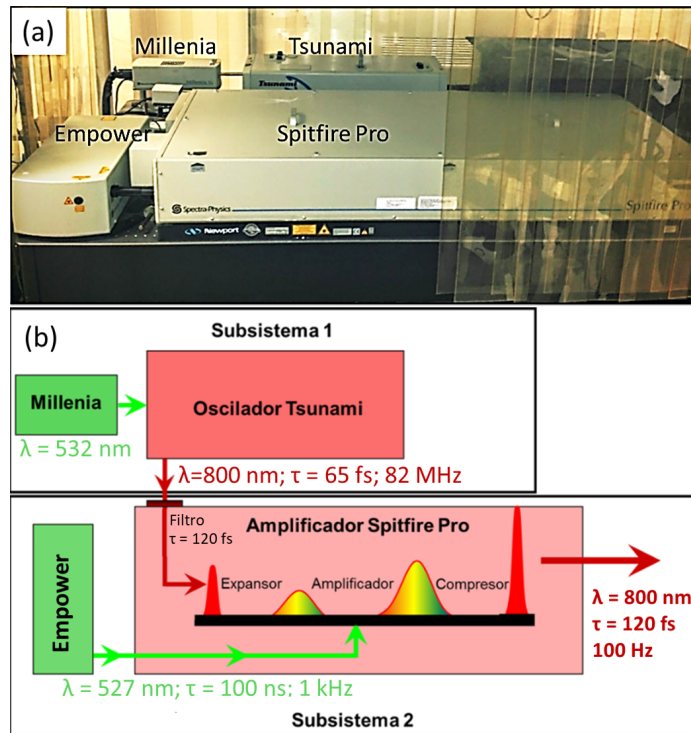


Figura 3.1: Sistema láser de femtosegundos: (a) Fotografía del sistema, al fondo el láser *Millenia* y el láser *Tsunami*, en primer plano el láser *Empower* y el amplificador *Spitfire Pro*. (b) Esquema del sistema.

Para indicar la forma de una función Gaussiana es común utilizar el valor del ancho a mitad del máximo (FWHM). En lo concerniente a la intensidad de un pulso láser es práctica habitual utilizar el valor del ancho en el 13,5 % del máximo ( $1/e^2$ ), relacionado con la intensidad evaluada en el radio Gaussiano del pulso láser:

$$I(r = w) = I_0 \exp(-2).$$

mediante el efecto lente Kerr[Silo8] que se induce en el cristal de  $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ .

La longitud de la cavidad del *Tsunami* define la frecuencia de repetición de los pulsos (82 MHz), esto es, el tiempo empleado por un pulso en recorrer dos veces la longitud de la cavidad es de 12,2 ns. Mediante el control de dos prismas y una rendija ubicada entre ellos se establecen la longitud de onda central y el ancho espectral de los pulsos. Los pulsos generados con el oscilador tienen una longitud de onda central de 800 nm, con una anchura espectral de  $\approx 21$  nm y una duración de 65 fs (FWHM). La potencia media de salida es de 700 mW, i. e.,  $\sim 9$  nJ por pulso.

Para lograr energías por pulso mayores se utiliza el amplificador. No obstante, a la entrada del amplificador un filtro reduce la anchura espectral de los pulsos, alargando así su duración, hasta los  $120 \pm 10$  fs (FWHM). De esta manera se garantiza la seguridad de los componentes ópticos de la cavidad, dado que cuanto más corta es la duración de los pulsos tanto mayor es la posibilidad de inducir fenómenos no lineales indeseados o dañado.

El bombeo del amplificador se realiza mediante un láser pulsado en nanosegundos, *Empower*, cuyo medio activo es un cristal de Nd:YLF. Este medio activo emite pulsos a 527 nm con una energía de 10 mJ. Su frecuencia de repetición es de 1 kHz, lo que establece la frecuencia máxima de repetición del sistema de amplificación.

Para amplificar los pulsos provenientes del *Tsunami* de forma segura, es decir, sin dañar el medio activo o las ópticas por las potencias pico con las que trabajamos, se utiliza la técnica CPA (*Chirped Pulse Amplification*)[Str85]: el pulso que se inyecta en el amplificador se expande temporalmente al pasar por un par de red de difracción para disminuir su potencia pico en torno a tres órdenes de magnitud. Una vez ensanchado el pulso se introduce en el medio activo del *Spitfire Pro* (excitado mediante el láser *Empower*), amplificándolo un factor del orden de  $10^6$ . Finalmente se comprime el pulso mediante un sistema conjugado similar al del expansor. De este modo, se logra una potencia media de salida de 1 W a 1 kHz de frecuencia de repetición, es decir, una energía por pulso de 1 mJ. Los pulsos de salida tienen una distribución espacial de energía con forma Gaussiana con una duración de  $120 \pm 10$  fs FWHM y un diámetro de 0,7 cm ( $1/e^2$ ). Su longitud de onda central es de  $\lambda = 800 \pm 8$  nm, polarizados horizontalmente y con una potencia pico cercana a  $\approx 10$  GW.

### 3.1.2 Caracterización temporal del pulso

Para caracterizar la forma temporal de los pulsos disponemos de un autocorrelador comercial (SSA de *Positive Light*). No obstante, podemos obtener información más detallada de las características del pulso, temporales y espectrales, mediante un sistema no comercial de tipo PG-FROG (*Polarization Gate Frequency Resolved Optical Gating*)[Tre93] implementado en el laboratorio. Este sistema se describe con más detalle a continuación.

En la Fig. 3.2(a) se muestra un esquema de dicho montaje experimental. El haz láser se divide en una línea de muestreo (camino óptico inferior del esquema) y en una línea de excitación (camino óptico superior del esquema). El haz de muestreo atraviesa dos cubos polarizadores con ejes ópticos cruzados (cubo polarizador, P, y cubo analizador, A). En ausencia del haz de excitación el espectrómetro no registra señal. En la línea del haz de excitación se rota su polarización mediante una lámina  $\lambda/2$  y se enfoca en un medio no lineal (vidrio Schott SF57<sup>2</sup>). En ese mismo punto se enfoca el haz de muestreo. De este modo, variando la línea de retardo, se pretende conseguir que los pulsos de excitación y muestreo lleguen a coincidir espaciotemporalmente.

Cuando ambos pulsos solapan, la polarización del haz de muestreo rota en virtud del proceso no-lineal OKG (*Optical Kerr Gate*) inducido por el pulso de excitación. Por tanto, como la polarización del haz de muestreo ya no estará cruzada respecto al eje óptico del cubo analizador, llegará señal óptica al espectrómetro.

Durante el barrido de la línea de retardo registramos instantáneamente todas las componentes espectrales del haz de muestreo (*cfr.* Fig.

2 Índice de refracción a 800 nm  $n_0=1,823$ , índice no lineal  $n_2 \approx 4 \cdot 10^{-19}$  m<sup>2</sup>/W.

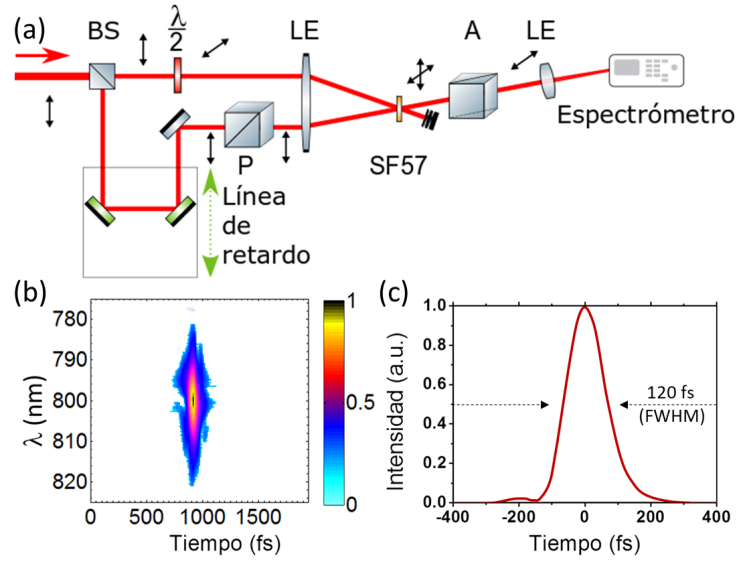


Figura 3.2: (a) Esquema del montaje experimental del sistema PG-FROG. En rojo se muestra el camino del haz. Las flechas negras indican la polarización durante el camino. La flecha verde hace referencia a la línea de retardo motorizada. BS: Partidor de haz, P: cubo polarizador, A: Cubo analizador, LE: lente de enfoque. (b) Traza de FROG obtenida experimentalmente. (c) Distribución temporal del pulso mostrado en (b).

3.2(b)) transmitidas por el cubo analizador. Los espectros instantáneos para diferentes valores de retardo dan lugar a una distribución bi-dimensional de intensidades conocida como traza FROG (*Frequency Resolved Optical Gating*).<sup>[Tre97]</sup> La misma tiene tres dimensiones: En el eje  $x$  se representa el retardo entre los pulsos de excitación y muestreo. En el eje  $y$  se representan las componentes espectrales para cada retraso registradas en el espectrómetro. Finalmente, mediante un mapa de color representamos la intensidad de cada una de estas componentes espectrales. Podemos ver en la Fig. 3.2(b) cómo en torno a los 1000 fs el espectrómetro comienza a registrar señal de manera creciente. Esto significa que el haz de muestreo y el de excitación comienzan a solaparse en el espacio y en el tiempo. Notamos, asimismo, que la intensidad está concentrada en la región de 800 nm, en un corto intervalo de tiempo. Podemos procesar esta traza FROG con un algoritmo iterativo<sup>3</sup> del que se extrae la evolución temporal de la intensidad del pulso láser así como su fase instantánea, quedando el pulso caracterizado por completo. Gracias a esto podemos determinar la evolución de la intensidad instantánea del pulso tal como se grafica en la Fig. 3.2(c).

<sup>3</sup> Algoritmo FROG3 propiedad de Femtosecond Technologies.



### 3.2 MONTAJE EXPERIMENTAL

En esta sección describiremos el sistema de irradiación, el sistema de microscopía con resolución temporal de femtosegundos y el sistema de medidas de reflectividad en tiempo real.

#### 3.2.1 Sistema de irradiación

El esquema básico del sistema de irradiación se muestra en la Fig. 3.3. Para permitir la entrada del haz en el sistema de irradiación usamos un obturador electrónico (*shutter, Uniblitz*) sincronizado con el láser. Debido al tiempo de apertura mínimo de este instrumento es necesario reducir la frecuencia de repetición del amplificador láser a 100 Hz. De este modo es posible seleccionar un pulso único para realizar la irradiación.

Controlamos la energía del pulso de excitación mediante una lámina retardadora  $\lambda/2$  y un cubo polarizador. Tras atravesar el cubo, se envía una pequeña fracción del haz saliente hacia un fotodiodo rápido, PD. Este fotodiodo está conectado a un osciloscopio (*Yokogawa* modelo *DL9140L*), con el fin de registrar la amplitud de la señal generada por cada pulso. Una segunda lámina  $\lambda/2$  fija la polarización del haz de excitación. Al terminar la sesión de trabajo, se calibra la señal del fotodiodo respecto a un bolómetro que se inserta tras la lente de enfoque, y se realiza una regresión lineal. Esto permite correlacionar las medidas instantáneas de voltaje del fotodiodo con la potencia del pulso en la muestra. De este modo, siendo la frecuencia de repetición del láser conocida, obtenemos la energía por pulso en cada experimento.

La muestra objeto de estudio se coloca en un portamuestras. El mismo se instala en una montura vertical que se acopla a una plataforma rotatoria. Gracias a esta plataforma podemos establecer el ángulo de incidencia del láser con respecto a la normal de la muestra,  $\theta$ . La plataforma está motorizada en los ejes X, Y y Z (plataforma *MFA-CC* con un controlador *ESP300* ambos de *Newport*). Los motores permiten un desplazamiento máximo de 25 mm por eje, todos ellos con una precisión de 0,1  $\mu\text{m}$  y una velocidad máxima de avance de 2,5 mm/s. El control de movimiento de la muestra puede realizarse mediante una palanca de mando o mediante un programa *LabView®* desarrollado para tal fin durante la tesis (*cfr.* Subsec. 3.4.1).

Para la visualización *in situ* de la muestra se dispone de un sistema de microscopía compuesto por un objetivo de microscopio (se trabaja con un objetivo de 80 $\times$  o de 20 $\times$ , ambos optimizados para el espectro visible, A.N. = 0,5 de *Mitutoyo*) en combinación con una lente de tubo ( $f = 200$  mm). Se utiliza una fuente de iluminación LED ( $\lambda = 400$  nm) para iluminar la superficie de la muestra y formar su imagen en el plano del chip de una cámara CCD (modelo *Pixelfly* de *PCO*). Un filtro pasa banda estrecho ( $400 \pm 10$  nm) colocado antes de la cámara

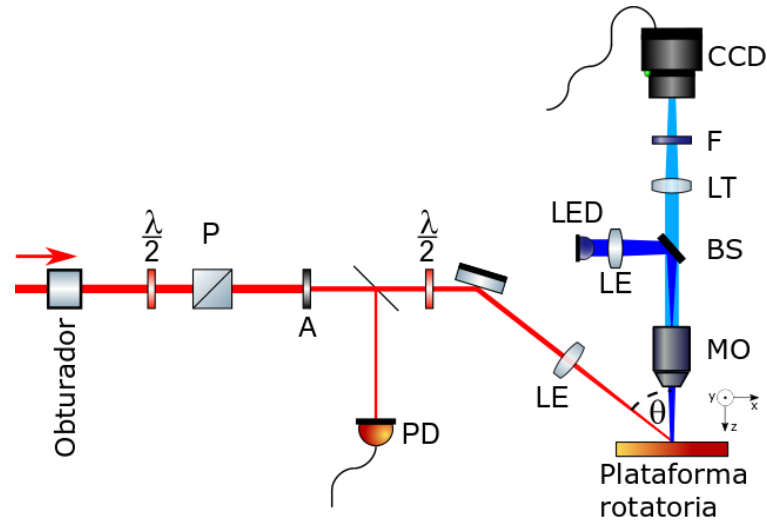


Figura 3.3: Esquema del sistema de irradiación y microscopía *in situ*. En rojo se muestra el camino del haz de excitación. En azul se muestra la configuración de iluminación estática con un LED.  $\lambda/2$ : lámina retardadora  $\lambda/2$ , BS: partidor de haz, P: cubo polarizador, A: apertura, PD: fotodiodo, LE: lente de enfoque, MO: objetivo de microscopio, LT: lente de tubo, F: filtro, CCD: cámara.

permite suprimir la luz reflejada del pulso láser o la emitida por el plasma que este pueda crear. Esta cámara permite capturar imágenes con una escala de grises de 16 bits.

#### 3.2.1.1 Tamaño del haz sobre la superficie

El haz se enfoca sobre la superficie de la muestra con una lente de  $f = 150$  mm de distancia focal. Antes de esta lente el haz atraviesa una apertura circular. Esta nos permite definir el diámetro y la energía del pulso. Se han utilizado tres aperturas de diámetros diferentes:  $A_1 = 5,0$  mm,  $A_2 = 3,5$  mm y  $A_3 = 2$  mm. La apertura usada define el tamaño ( $1/e^2$ ) del haz sobre la superficie de la muestra. Para la determinación experimental de este tamaño hemos usado el método propuesto por J.M. Liu.[Liu82; Beno4] Los diámetros resultantes son  $d_1 = 43,6$   $\mu\text{m}$ ,  $d_2 = 59,0$   $\mu\text{m}$ ,  $d_3 = 100$   $\mu\text{m}$  (medidos en la posición de intensidad  $1/e^2$ ), para  $A_1$ ,  $A_2$  y  $A_3$ , respectivamente. Es importante indicar que, como la distribución de intensidad del pulso es gaussiana, la proyección sobre la superficie de la muestra es circular solo en el caso de incidencia normal. En los experimentos con incidencia oblicua la proyección del haz sobre la muestra resulta en una elipse. Esta elipse mantiene el eje vertical constante ( $d_y = d_n$  según sea el caso), pero elonga el eje horizontal en función del ángulo ( $d_x = d_x(\theta)$ ). El área de esta proyección se tiene en cuenta para el cálculo de la fluencia. Esta información se encuentra recogida en la Tab. 3.1.

A (mm)	$d_y$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_x(\theta = 52^\circ)(\mu\text{m})$
5	43,6	75,0
3,5	59,0	98,4
2	100	170

Tabla 3.1: Tabla con los valores experimentales de los diámetros del haz sobre la superficie de la muestra en función de las aperturas empleadas medidos bajo el criterio  $1/e^2$ . La columna  $A$  indica el diámetro de la apertura. La columna  $d_y$  muestra los diámetros verticales. La columna  $d_x(\theta = 52^\circ)$  muestra un ejemplo de la dependencia del diámetro horizontal del haz en la superficie con el ángulo.

### 3.2.1.2 Fluencia y fluencia efectiva

Para determinar la fluencia pico de un pulso,  $F_0$ , necesitamos saber determinar su energía y su tamaño en la superficie de la muestra. La energía, como hemos indicado al principio de esta subsección, la obtenemos gracias a la regresión lineal que relaciona la señal del fotodiodo con la potencia. El tamaño lo obtenemos tal como se indica en el punto anterior. Teniendo todo esto en cuenta<sup>4</sup>, la fluencia pico para una distribución Gaussiana de intensidad queda definida como  $F_0 = 8E/\pi \cdot d_x(\theta) \cdot d_y$ .

La fracción de energía del pulso láser absorbida por el material depende de la polarización y el ángulo de incidencia. Esto se ha tenido en cuenta usando la reflectividad ( $R$ ) del material<sup>5</sup> al ángulo de incidencia correspondiente con la polarización adecuada. Definimos como la fluencia efectiva,  $F_{eff}$ , la fracción de la fluencia pico no reflejada en la superficie de la muestra y que adopta la forma:  $F_{eff} = (1 - R(\theta, P)) \cdot F_0$ .

### 3.2.1.3 Número de pulsos y número efectivo de pulsos

En las irradiaciones estáticas se irradia una zona de la muestra con un número  $N$  de pulsos láser. No se desplaza la muestra durante la irradiación. Cuando sí se desplaza la muestra durante la irradiación definimos el número efectivo de pulsos,  $N_{eff}$ . Este parámetro indica la cantidad de pulsos láser por unidad de área irradiada y adopta la forma de:  $N_{eff} = d_x(\theta) \cdot 100/v_x$ . Donde 100 es la frecuencia de repetición de los pulsos del láser,  $v_x$  es el módulo de la velocidad de traslación de la muestra y  $d_x(\theta)$  es el diámetro del haz sobre la muestra en la dirección de desplazamiento. Únicamente tenemos en cuenta  $v_x$  y  $d_x$  dado que la totalidad de las irradiaciones *dinámicas* se han realizado en líneas horizontales.

<sup>4</sup> En el caso de un perfil *top-hat* se dividiría la energía exclusivamente por el área.

<sup>5</sup> En el caso de reflectividades no tabuladas se han realizado medidas de elipsometría.

### 3.2.2 Sistema de microscopía con resolución de femtosegundos

Para investigar la dinámica ultrarrápida de modificación de la superficie del material utilizamos un sistema de microscopía óptica con resolución temporal de femtosegundos. Se basa en el método de excitación y muestreo, conocido en inglés como *Pump & Probe microscopy*. [Dow85; Fis16]

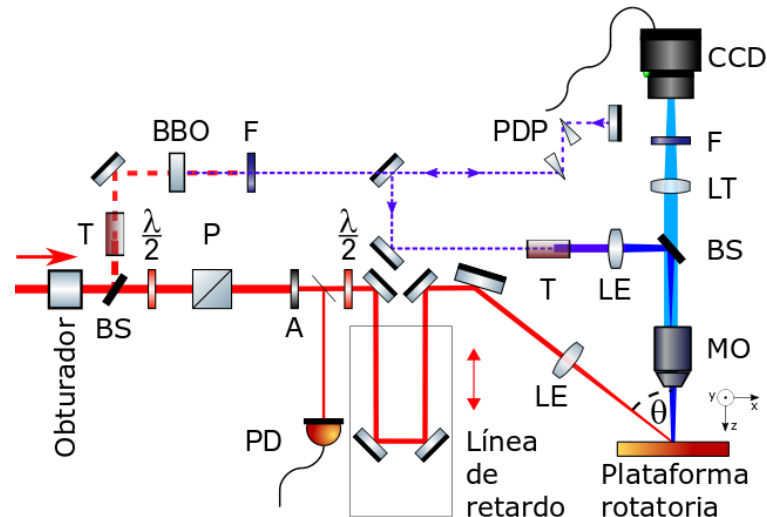


Figura 3.4: Esquema de la configuración excitación-muestreo del sistema de microscopía con resolución de femtosegundos. En rojo se muestra el camino del haz de excitación. En azul se muestra el camino del haz de muestreo. BS: partidor de haz,  $\lambda/2$ : lámina retardadora  $\lambda/2$ , P: cubo polarizador, A: apertura, PD: fotodiodo, LE: lente de enfoque, MO: objetivo de microscopio, LT: lente de tubo, F: filtro, BBO: cristal doblador de frecuencia, T: telescopio, PDP: Prismas de doble paso, CCD: cámara.

Con esta técnica medimos la reflectividad instantánea de la superficie para diferentes retardos respecto a la llegada del pulso de excitación. Con ello podemos registrar la reflectividad instantánea desde las primeras decenas de femtosegundos hasta centenares de nanosegundos tras la llegada del pulso láser a la superficie.

En la Fig. 3.4 se muestra un esquema del montaje experimental. El pulso que sale del amplificador se divide en dos: el primero (línea roja y continua del esquema) es conocido como pulso *pump* o pulso de *excitación* y porta el 70 % de la energía total ( $\approx 700 \mu\text{J}$ ). Se utiliza para modificar la muestra siguiendo el camino óptico explicado hasta ahora (cfr. Subsec. 3.2.1) al que se añade una línea de retardo que permite aumentar o disminuir el camino óptico del haz respecto al del pulso de muestreo, que se describe a continuación. El segundo, líneas discontinuas y azules del esquema, recibe el nombre de *probe* o pulso de *muestreo* y porta la energía restante ( $\approx 300 \mu\text{J}$ ). El pulso de muestreo sirve para iluminar la superficie de la muestra y sustituye al

sistema de iluminación LED indicado en la subsección anterior (Fig. 3.3).

Para distinguir el pulso de muestreo respecto del pulso de excitación doblamos su frecuencia. Esto lo hacemos mediante un cristal no lineal de BBO ( $\beta$ -Borato de bario) tal como se ve en el esquema. El proceso de doblado<sup>6</sup> se optimiza gracias a un telescopio de magnificación 1/2, pues reduciendo su diámetro a la mitad su potencia pico se incrementa en un factor cuatro. Tras el doblado de frecuencia se bloquea la radiación residual de 800 nm mediante un filtro.

La línea de retardo se usa para establecer la diferencia temporal,  $\Delta t$ , entre el pulso de excitación y el pulso de muestreo. Esta línea de retardo opera mediante un cubo retrorreflector montado sobre una línea motorizada (motor *Owis* modelo *PK245M-02B*).<sup>7</sup> La diferencia máxima de camino óptico que añade esta línea de retardo entre el pulso de excitación y el de muestreo es de 1 ns. Para mayores retardos se aumenta el recorrido del haz de muestreo insertando un espejo adicional en el camino del haz.

La resolución temporal del sistema de microscopía de femtosegundos queda definida por la duración temporal del pulso de muestreo<sup>8</sup>. Esta duración de pulso está condicionada, a su vez, por su anchura espectral.[Pas19] Como el pulso de muestreo pasa por diferentes elementos ópticos hasta llegar a la superficie de la muestra, sufre dispersión cromática. Para compensar la dispersión cromática introducimos un par de prismas (vidrio Schott NLASF31) que introducen dispersión negativa<sup>9</sup> en el camino del haz de muestreo (*cfr.* PDP en la Fig. 3.4). Para minimizar la pérdida de energía del haz de muestreo, los prismas se instalan de modo que el haz incida en ángulo de Brewster. La cantidad de dispersión negativa que introducen la establece la separación entre ellos.

Dado que el objetivo de microscopio, MO, está compuesto por varias lentes, tiene gran peso sobre la dispersión del haz de muestreo. Como trabajamos con dos objetivos diferentes es necesario hallar la distancia óptima entre los prismas según el objetivo de microscopio que se vaya a utilizar. Hallamos estas precompensaciones óptimas de forma experimental usando un programa LabView® descrito más adelante en la Subsec. 3.4.2. Los valores de las distancias obtenidas pueden verse en la Tab. 3.2.

<sup>6</sup> La generación del segundo armónico tiene una dependencia cuadrática con la intensidad.

<sup>7</sup> El paso mínimo de este motor equivale a un retardo temporal en torno a  $\approx 2$  fs.

<sup>8</sup> Técnicamente la resolución temporal del sistema queda definida por la correlación cruzada entre las duraciones del pulso de excitación y del pulso de muestreo. Como la duración del pulso de muestreo es mayor que la del pulso de excitación, la resolución temporal mínima está limitada por el pulso de muestreo.

<sup>9</sup> Un compresor por prismas causa que las componentes espectrales de menor longitud de onda se adelanten a las de mayor longitud de onda. La dispersión de la velocidad de grupo (GVD) del vidrio Schott NLASF31 es de  $405,5 \text{ fs}^2/\text{mm}$  a  $\lambda = 400 \text{ nm}$ .

Objetivo	Distancia (cm)	FWHM (fs)
20×	14,0	204
80×	16,6	202

Tabla 3.2: Tabla con las distancias óptimas entre los vértices de los prismas para minimizar la duración del pulso de muestreo en la muestra. La columna de la derecha indica el ancho de la traza de correlación cruzada (FWHM).

Tras compensar la dispersión, el haz de muestreo pasa por un telescopio que aumenta su diámetro; así se logra una zona amplia de iluminación sobre la muestra. De hecho, el haz de muestreo se enfoca mediante una lente unos centímetros antes de la pupila de entrada del objetivo de microscopio para evitar dañarlo. La luz reflejada por la superficie de la muestra es colimada por el microscopio óptico y propagada hacia la cámara CCD. Delante de la cámara se instala un filtro para suprimir la luz dispersada del pulso de excitación o la emisión de plasma que este pueda generar.

La cámara CCD se sincroniza con el láser mediante un generador digital de pulsos (*DG535* de *Stanford Research Systems*). Se establece un tiempo de adquisición corto, de 100  $\mu\text{s}$ , para minimizar la detección de luz que no provenga del pulso de muestreo. El sistema de microscopía de femtosegundos se controla a través de dos programas LabView®. El primero sirve para establecer el retardo entre los pulsos de excitación y muestreo ( $\Delta\tau$ ) objeto de estudio. Una vez se ha establecido el retardo y la posición de la zona de irradiación, se puede ejecutar el segundo programa para la adquisición de imágenes. Este programa opera en tres fases: Primero registra las imágenes de fondo<sup>10</sup> (imagen de la zona antes de irradiar). En segundo lugar, captura la imagen del proceso (imagen con el retardo establecido). Por último, registra una imagen del estado final de la zona irradiada. Toda la familia de imágenes se procesa y analiza mediante un código implementado en MATLAB® (*cfr.* Subsec. 3.5.1).

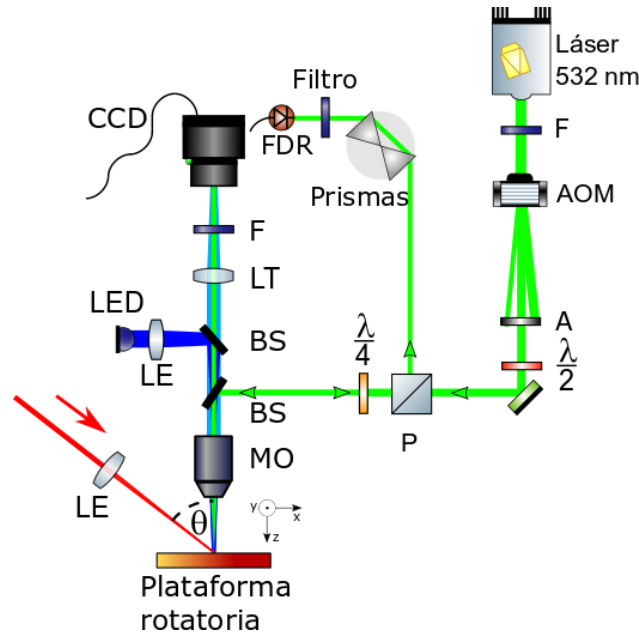
Cabe destacar que en este proceso es necesario localizar la posición de la línea de retardo tal que la diferencia temporal entre el pulso de excitación y el de muestreo sea cero,  $\Delta\tau = 0$  s. Para tal fin se ha desarrollado otro programa en LabView® que se describe en la Subsec. 3.4.2.

### 3.2.3 Sistema de medidas de reflectividad en tiempo real

Mediante el sistema explicado en el punto anterior se puede obtener una reconstrucción de la evolución de la reflectividad registrando imá-

<sup>10</sup> Debido a pequeñas fluctuaciones laterales del patrón de iluminación se toman varias imágenes de fondo. Una vez realizado el experimento se selecciona manualmente la imagen de fondo que mejor normalice la imagen del proceso.

genes con diferentes retardos temporales. En cambio, con el sistema de medidas de reflectividad en tiempo real (*RTRM*, por sus siglas en inglés) que explicamos a continuación, registramos un transitorio de reflectividad continuo en un punto. Uno y otro sistemas son complementarios en la información que nos proporcionan sobre los procesos de interacción del pulso con la muestra.



En síntesis:  
 — microscopía con resolución de femtosegundos registra una imagen instantánea de reflectividad con resolución temporal de  $\approx 200$  fs;  
 — sistema de medidas de reflectividad en tiempo real registra una traza de varios microsegundos de la reflectividad en un punto con resolución temporal de  $\approx 1$  ns.

Figura 3.5: Esquema de sistema de medidas de reflectividad en tiempo real. En rojo el haz de excitación que sigue el mismo esquema presentado en la Fig. 3.3. En verde el camino del haz de muestreo. BS: partidor de haz, P: cubo polarizador, A: apertura,  $\lambda/2$ : lámina retardadora  $\lambda/2$ ,  $\lambda/4$ : lámina retardadora  $\lambda/4$ , FDR: fotodiodo de avalancha, LE: lente de enfoque, MO: objetivo de microscopio, LT: lente de tubo, F: filtro, AOM: modulador acusto-óptico, CCD: Cámara.

En la Fig. 3.5 se muestra el esquema experimental del sistema RTRM. El sistema RTRM consta de nuevo de un haz de excitación y un haz de muestreo. Los pulsos de excitación provienen del amplificador. Los pulsos de muestreo se generan mediante un láser monomodo de onda continua ( $\lambda = 532$  nm, *Excelsior-532-150* de *Spectra Physics*) pulsado a  $10 \mu\text{s}$  con ayuda de un modulador acusto-óptico.<sup>11</sup>

Antes de atravesar el modulador acusto-óptico el haz de muestreo se atenúa con un filtro para no dañarlo. Después se selecciona el primer orden de difracción del modulador acusto-óptico mediante una apertura<sup>12</sup> y se rota su polarización con una lámina  $\lambda/2$ . La parte del pulso con polarización horizontal atraviesa un cubo polarizador y

<sup>11</sup> Modelo OD-8813A de NEC. Este modulador es accionado con un generador de pulsos DG535 de Stanford Research System.

<sup>12</sup> Como el modulador acusto-óptico opera durante intervalos de  $10 \mu\text{s}$ , solo habrá primer orden de difracción durante ese intervalo de tiempo.

luego una lámina  $\lambda/4$ . Este haz se enfoca en la superficie de la muestra mediante un objetivo de microscopio. El lugar en el que se enfoca se hace coincidir con el máximo de fluencia local del haz de excitación en la superficie de la muestra.

El pulso de muestreo reflejado por la superficie del material pasa una segunda vez por la lámina  $\lambda/4$ , por tanto su polarización está cruzada con respecto al eje que transmite el cubo polarizador, P. Al llegar al cubo, el haz de muestreo se refleja en dirección a un par de prismas.<sup>13</sup> Una vez filtrado, el haz se dirige a un fotodiodo de avalancha (AD230-W-025 de *Opto-electronics inc.*). La señal en este fotodiodo se registra en un osciloscopio para obtener, de este modo, una traza de la evolución de la reflectividad con el tiempo. Estas trazas abarcan intervalos de varios microsegundos con resolución máxima de  $\approx 1$  ns.

Para registrar los transitorios de reflectividad se ha desarrollado un programa en LabView® detallado en la Subsec. 3.4.3.

### 3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Realizados los experimentos de irradiación se han utilizado varias técnicas y diferentes equipos para la caracterización de los efectos inducidos en la superficie de la muestra. Principalmente hemos utilizado microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía óptica interferométrica, microscopía de fuerza atómica (AFM) y espectroscopía Raman en configuración micro-Raman.

#### *Microscopía óptica*

Se dispone de un microscopio óptico *Nikon Eclipse-Ti* con iluminación cuasimonocromática (LED a 460 nm, FWHM = 25 nm) en configuración Köhler. Los objetivos de microscopio disponibles son: 10 $\times$ , NA = 0,30; 50 $\times$ , NA = 0,80; 100 $\times$ , NA = 0,90. Este último permite alcanzar una resolución espacial lateral máxima  $R_{xy} < 300$  nm. Además, el microscopio cuenta con una lente de Barlow que permite multiplicar la magnificación con un factor 1,5 $\times$  respecto a la nominal del objetivo. Las observaciones pueden realizarse tanto mediante un visor binocular como registrando la imagen con una cámara CCD conectada a un ordenador.

Las características de este microscopio nos permiten caracterizar los resultados de los experimentos con una resolución mayor que la proporcionada por el sistema de microscopía *in situ* (cfr. 3.2.1). Para alcanzar resoluciones aún mayores se ha utilizado microscopía electrónica de barrido (SEM).

<sup>13</sup> El objetivo de estos prismas es separar espectral y espacialmente el haz de muestreo (532 nm) de la luz dispersada del excitación (800 nm), aprovechando la mayor refracción de la primera longitud de onda respecto a la segunda.



### *Microscopía electrónica de barrido*

Como se indica en el punto anterior, para analizar en detalle las modificaciones de tamaño inferior al límite de resolución de nuestro microscopio óptico, se ha dispuesto de un microscopio de barrido de haz de electrones, modelo S-4800 de *Hitachi*, ubicado en *Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas* (CNIM-CSIC).

La totalidad de las imágenes SEM en este manuscrito han sido tomadas en modo de electrones secundarios, idóneo para obtener información de la región más superficial del material.

### *Microscopía interferométrica*

Gracias a la colaboración del *Grupo de Óptica Visual y Biofotónica* del *Instituto de Óptica* (IO-CSIC) se han podido caracterizar las muestras con un perfilómetro óptico *Sensofar® Plμ 2300* basado en microscopía interferométrica. En este microscopio se ilumina la muestra mediante un LED cuasimonocromático a 460 nm (FWHM = 25 nm). En el mismo se ha dispuesto de los siguientes objetivos interferométricos: *Nikon* 50×, NA = 0,55, DI o *Nikon* 20×, NA = 0,40, DI. El proceso de medida y análisis de la superficie de la muestra se realiza mediante un software dedicado. Gracias a este software se obtiene la topografía de la zona afectada por el láser de forma rápida. La resolución lateral del sistema es modesta,  $R_{xy} = 600$  nm; sin embargo posee una elevada resolución en profundidad,  $R_z \approx 1$  nm.

### *Microscopía de fuerza atómica*

Para el análisis de topografía con gran resolución lateral,  $R_{xy} \approx 25$  nm, se ha hecho uso de un microscopio de fuerza atómica *Agilent 5100* del *Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas* (CNIM-CSIC). La elección de este modelo se debe a que permite el análisis topográfico de áreas grandes, hasta  $90 \times 100 \mu\text{m}^2$ .

El modo de trabajo del AFM ha sido el de repiqueteo (*tapping* en inglés). Este es un modo dinámico de trabajo en el que se hace oscilar la punta de contacto con una amplitud constante.

### *Sistema de medida micro-Raman*

En colaboración con el *Grupo de Espectroscopías de Superficie y Fotónica de Plasmones Superficiales* del *Instituto de Estructura de la Materia* (IEM-CSIC) hemos realizado medidas en un espectrómetro Micro-Raman *Renishaw Raman InVia*.

Se han utilizado dos longitudes de onda diferentes para excitar la muestra: un láser a 442 nm (láser He-Cd) y otro a 532 nm (segundo armónico del láser Nd:YAG). Estos láseres llegan a la superficie de la

muestra tras ser enfocados con un objetivo de  $100\times$ ,  $NA = 0,85$ . Con ello se logra una zona de excitación algo menor a  $1\text{ }\mu\text{m}$ . La resolución espectral del sistema es de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4 PROGRAMACIÓN DE MICROCONTROLADORES EN LABVIEW®

Para llevar a cabo los experimentos se han utilizado varios programas para el control y lectura de los instrumentos en el laboratorio. La mayoría de ellos han sido desarrollados durante el transcurso de esta tesis. En esta sección y describiremos la función y el uso de los programas más relevantes.

#### 3.4.1 Control de la posición e irradiación de la muestra

Este es uno de los programas más versátiles de los que hemos desarrollado. Las subrutinas que lo componen son: el desplazamiento informatizado de la muestra, el subprograma para realizar la calibración entre la potencia del haz y el valor medido en el fotodiodo, el programa para la realización de matrices de irradiaciones y, por último, el programa para realizar irradiaciones dinámicas.<sup>14</sup>

##### *Desplazamiento de la muestra y definición de parámetros*

Para mover la muestra en los experimentos se ha programado en LabView® un código para el control de la plataforma traslacional donde se coloca el portamuestras. La traslación de esta plataforma se ejecuta mediante la acción de tres motores descritos en la Subsec. 3.2.1. La plataforma está conectada a un ordenador mediante un bus de comunicación GPIB. También están conectados al ordenador el osciloscopio *Yokogawa DL9140L*, el control del obturador electrónico que permite la selección de pulsos de excitación, la lámina  $\lambda/2$  motorizada para seleccionar la energía por pulso y el bolómetro para registrar la potencia del haz.

En la Fig. 3.6 se muestra una captura de pantalla del programa principal que permite el control de la posición de la muestra así como la automatización de irradiaciones. Este programa se maneja mediante la columna de botones que se ve en la imagen y que describiremos a continuación. A la derecha de los botones hemos resaltado tres bloques. El bloque (a) presenta los controles con los que establecemos los parámetros para el desplazamiento de la muestra. Las posiciones y distancias deben ingresarse en mm, las velocidades, en mm/s. El bloque (b) muestra una serie de indicadores con la posición relativa actual de la muestra. Además, si se está ejecutando algún subprograma,

<sup>14</sup> La creación automatizada de matrices explicada más adelante, la subrutina de calibración voltaje/fluencia y la irradiación de matrices a diferentes fluencias han sido programadas en colaboración con *Julian Donnez*, alumno de la *Université Paris-Sud*, Francia, durante su estancia en nuestro grupo.

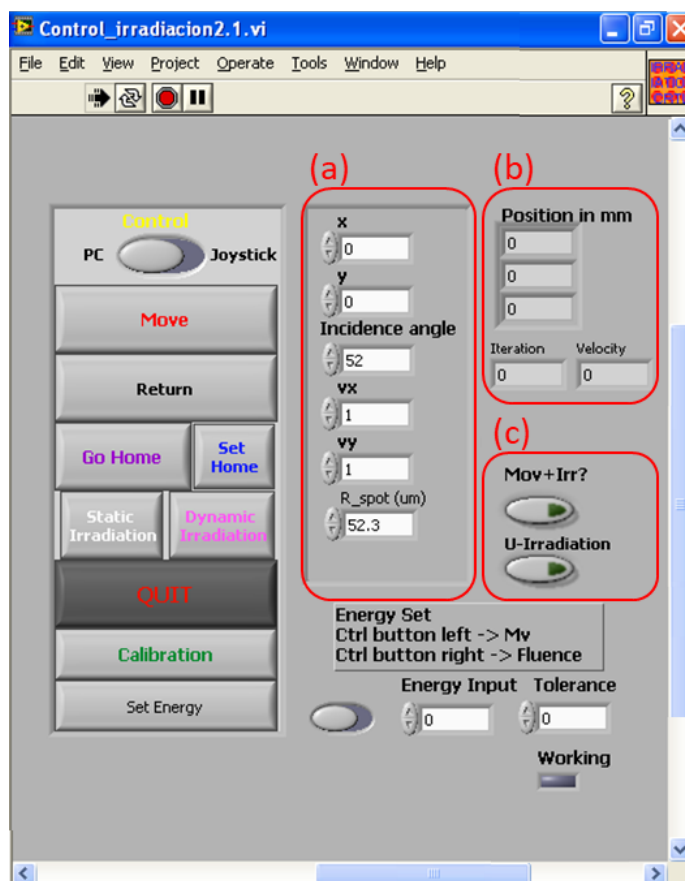


Figura 3.6: Captura de pantalla con el cuadro de control del programa para el desplazamiento e irradiación de la muestra.

la casilla «Iteration» indica la iteración actual que se esté procesando y, si es una irradiación dinámica, la casilla «Velocity» (mm/s) muestra la velocidad actual de desplazamiento de la muestra. En el bloque (c), el botón «Mov+Irradiar» sincroniza la apertura del obturador al realizar un desplazamiento haciendo clic en el botón «Move». También en (c), mediante el control «U-Irradiation», se define que cada irradiación dinámica sea procesada dos veces, una en cada sentido. De este modo se puede estudiar el efecto de la dirección de desplazamiento manteniendo el resto de los parámetros fijos.

El control del desplazamiento de la muestra queda definido por el botón «Control». Hacia la derecha («Joystick») la muestra se controla con el *joystick*, hacia la izquierda («PC») la muestra se controla con el PC. Desplazar la muestra con el PC permite mantener el foco en la superficie de la misma cuando se irradia de forma oblicua. Para ello se ingresa el ángulo en la casilla «Incidence angle» del bloque (a). Con este ángulo, el movimiento y la velocidad en el eje z se calculan en función del desplazamiento en el eje x. Dado que uno de los parámetros experimentales analizados durante el transcurso

de esta tesis ha sido el ángulo de incidencia de la irradiación, poder mantener el foco sobre la muestra a un ángulo dado resulta esencial.

Para establecer el movimiento se indican las distancias correspondientes en las casillas de nombre «x» y de nombre «y» (bloque (a)). Se ejecuta el programa haciendo clic en el botón «Mover». Con un clic en el botón «Return» se deshace el último movimiento en el eje x.<sup>15</sup> Los movimientos se ejecutan a la velocidades indicadas en las casillas «vx» para el eje x y «vy» para el eje y (bloque (a)). Mediante «Set Home» se establece como punto de origen la posición actual de la muestra. Para volver a este punto basta con pulsar «Go Home». Todos los movimientos que ejecuta este programa son relativos a este punto.

Si se indica un valor en mV en la casilla «Energy input» y se hace clic en el botón «Set Energy», el programa rotará la lámina  $\lambda/2$  hasta registrar en el fotodiodo el valor indicado con una tolerancia definida en la casilla «Tolerance». Empero, si se establece el control en la opción de fluencia (siempre y cuando se haya realizado una calibración previa), que explicaremos a continuación, los valores ingresados pueden estar en  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ , de modo que el programa rotará la lámina hasta un valor en mV equivalente a la fluencia objetivo.

#### *Subprograma para la calibración*

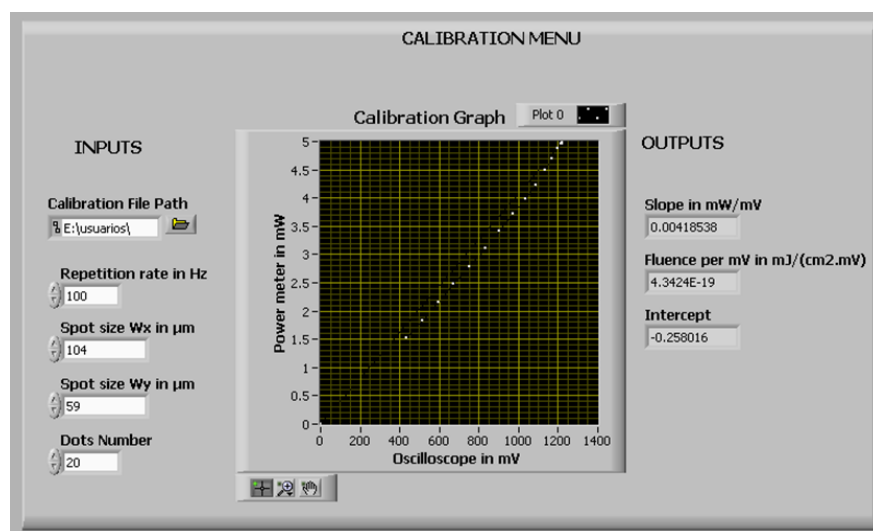


Figura 3.7: Captura de pantalla con el cuadro de control para realizar la calibración mediante el subprograma «Calibration».

Con el botón «Calibration» se lanza una rutina para calibrar el valor medido en el fotodiodo con el registrado en el bolómetro (*cfr.* Fig. 3.7). El objetivo de esta calibración es obtener una recta de regresión que relacione las medidas del fotodiodo con la fluencia. Para ello, el

<sup>15</sup> Si hay un valor en la casilla «DeltaY in mm» el camino de retorno se desplazará en altura ese valor, el sentido hacia arriba o hacia abajo lo establece el control a su derecha.

programa rota la lámina  $\lambda/2$  (que establece la energía por pulso) hasta la posición en donde la energía por pulso es mínima.

El intervalo entre el máximo y el mínimo de energía se divide en tantos puntos como los indicados en la casilla «Dot Numbers». De este modo, se establece el número de veces que se rotará la lámina  $\lambda/2$  y el ángulo de estas rotaciones. Para cada posición se registra una tupla de voltaje y potencia. La Fig. 3.7 muestra una gráfica de ejemplo con estos valores. Cuando se termina el intervalo, la serie de las tuplas se guardan en el archivo establecido en «Calibration File Path». Luego, se calcula la relación entre el voltaje medido en el fotodiodo y la fluencia utilizando los valores de la frecuencia de repetición de pulsos láser («Repetition rate in Hz») y los diámetros del haz sobre la muestra («Spot size Wx» y «Spot size Wy»). El resultado del cálculo se presenta en la casilla «Fluence per mV». A partir de este momento, cada vez que se registre un nuevo voltaje se le podrá asociar la fluencia correspondiente.

#### *Subprograma para irradiaciones estáticas*

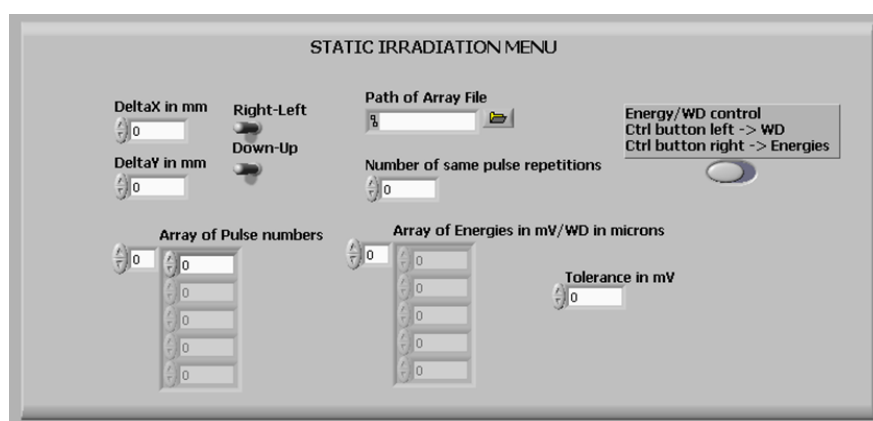


Figura 3.8: Captura de pantalla con el cuadro de control para realizar irradiaciones estáticas mediante el subprograma «Static Irradiation».

Con el botón «Static Irradiation» se invoca a un subprograma que permite hacer series o matrices de irradiaciones estáticas. Estas irradiaciones se manejan con los controles mostrados en la Fig. 3.8. Al lanzar la rutina, el programa da la opción de leer un archivo con la designación de irradiaciones de la forma presentada en la Tab. 3.3 o de crear dicho archivo. Para crear el archivo, y por tanto la matriz de irradiación, el programa toma los datos introducidos en «Array of Pulse numbers».<sup>16</sup> Si se hace de este modo, se repetirá el valor de cada celda el número de veces indicado en la casilla «Number of same pulse repetitions».

Ya sea leída la matriz desde un archivo o introducida manualmente, el programa interpreta los números de cada celda de la matriz como el

<sup>16</sup> Se guardará en el archivo que se indique en «Path of Array file».

1	2	3	4	5
7	9	11	13	15
20	25	30	35	40
50	60	70	80	90
100	200	300	400	500

Tabla 3.3: Ejemplo de archivo de texto plano para la irradiación estática de una matriz de 5x5

número de pulsos que debe irradiar una zona concreta. Para ello abre el obturador electrónico por cada pulso hasta el total de pulsos indicado en la celda. Una vez irradiada una zona, el programa desplaza la muestra en horizontal<sup>17</sup> la distancia establecida en «DeltaX in mm» hacia el sentido que indique el control contiguo. Cuando termina el desplazamiento comienza con la serie de pulsos de la siguiente celda. Continúa con este proceso hasta terminar con la fila. Finalizada la fila, el programa se desplaza en  $x$  hasta el punto inicial, coincidente con la posición de celda (1,1), y en  $y$  la distancia indicada en la casilla «DeltaY». Luego empezará una nueva iteración hasta terminar con todas las celdas de la matriz.

En la parte de la derecha de esta captura de pantalla podemos establecer una serie de energías o de distancias de trabajo (*Working Distance*). Se selecciona si vamos a trabajar con uno u otro parámetro mediante el control «Energy/WD control». Si lo establecemos en Energy y queremos trabajar con fluencia es necesario haber hecho una calibración de Fluencia/voltaje.<sup>18</sup> Al ejecutar la rutina «Static Irradiation», se hará una matriz de irradiaciones para cada una de las energías indicadas en «Array of Energies in mV/WD in microns» con la tolerancia que definamos en «Tolerance». En cambio, si establecemos el control en la posición «WD control», el programa repetirá la matriz de irradiaciones para cada distancia de trabajo (posición de enfoque) que hayamos indicado.

#### *Subprograma para irradiaciones dinámicas*

Otra rutina de este programa sirve para el control de irradiaciones dinámicas, esto es, irradiaciones que se hacen *durante* el desplazamiento de la muestra. Este subprograma se ejecuta con el botón «Dynamic Irradiation». Al hacer clic se solicita un archivo de texto plano. Este debe contener un vector de números separados por tabulaciones y sin saltos de línea. El programa interpreta cada uno de los números como la cantidad de pulsos efectivos,  $N_{eff}$ , que debe irradiar (ver Subsec. 3.2.1.3). Irradia en el eje horizontal la distancia establecida

<sup>17</sup> Si la irradiación es oblicua, calculará automáticamente el desplazamiento en  $z$  para el ángulo establecido.

<sup>18</sup> Se puede trabajar directamente con los voltajes registrados en el fotodiodo o con fluencias según se escoja en el control «Energy set» que se muestra en la Fig. 3.6.

por la casilla «DeltaX». Cuando termina y antes de comenzar la siguiente irradiación dinámica del archivo, se desplaza en el eje  $y$  una distancia «DeltaY». Este proceso continúa hasta terminar con todas las irradiaciones establecidas en el archivo de entrada.

El subprograma «Dynamic Irradiation» establece de forma automática la velocidad de desplazamiento para cada  $N_{eff}$  de pulsos, que mostrará en la casilla «velocity» del bloque (b). Para el cálculo utiliza el tamaño del haz sobre la muestra ingresado en micrómetros en la casilla «R\_spot(um)». Este tamaño es el radio mayor de la elipse ( $1/e$ ) al ángulo de incidencia en el que se esté trabajando (ver Subsec. 3.2.1.1). Por último, para establecer que cada irradiación se ejecute en ambos sentidos se basta con activar el control «U-Irradiation» en el bloque (c) antes de dar la orden para irradiar, es decir, antes de hacer clic en «Dynamic Irradiation». La separación entre un sentido y otro será la indicada en la casilla «DeltaY».

### 3.4.2 Obtención de trazas de autocorrelación y de $\Delta t = 0$

En la Subsec. 3.2.2 sobre microscopía de femtosegundos hemos visto que podemos controlar el retardo temporal entre el pulso de excitación y el de muestreo. Pero para ello, es necesario conocer con exactitud el momento en el que ambos pulsos llegan a la superficie de la muestra, es decir, cuando  $\Delta\tau = 0$  s. Este es el objetivo principal para el desarrollo de este programa en LabView®.

Hacemos uso de un fotodiodo (SIC01M de Roithner LaserTechnik). Este tiene un pico de absorción cerca de 280 nm y casi nula absorción tanto a 400 nm (pulso de muestreo) como a 800 nm (pulso de excitación). Se ha diseñado un pequeño soporte para acoplar el fotodiodo en el sistema experimental. Mediante este fotodiodo se registra la señal en el osciloscopio asociada a la absorción no lineal que ocurra cuando los haces de excitación y muestreo coincidan espacial y temporalmente. Estas longitudes de onda son 800 nm y 400 nm respectivamente, por tanto la longitud de onda de absorción de dos fotones es  $\lambda_{2-Fotones} = 266$  nm, muy próxima al máximo de absorción del fotodiodo. Será cuando se registre el máximo de señal en el osciloscopio el momento en el que los haces se solapen.

Basándonos en este principio, el programa cuya ventana principal se muestra en la Fig. 3.9 tiene dos modos de funcionamiento o subrutinas. La primera subrutina localizará el punto en el que la línea de retardo hace máxima la señal en el fotodiodo, *i. e.*, cuando  $\Delta\tau = 0$ . Antes de ejecutar esta rutina, los pulsos de excitación y de muestreo han de estar alineados de forma que coincidan espacialmente. Deben tener un retardo temporal entre ellos inferior a un nanosegundo (máximo recorrido de la línea de retardo). Se procede de la siguiente manera:

Primero se desplaza el cubo retrorreflector hasta que se localice señal de correlación cruzada en el osciloscopio. Una vez que nos en-

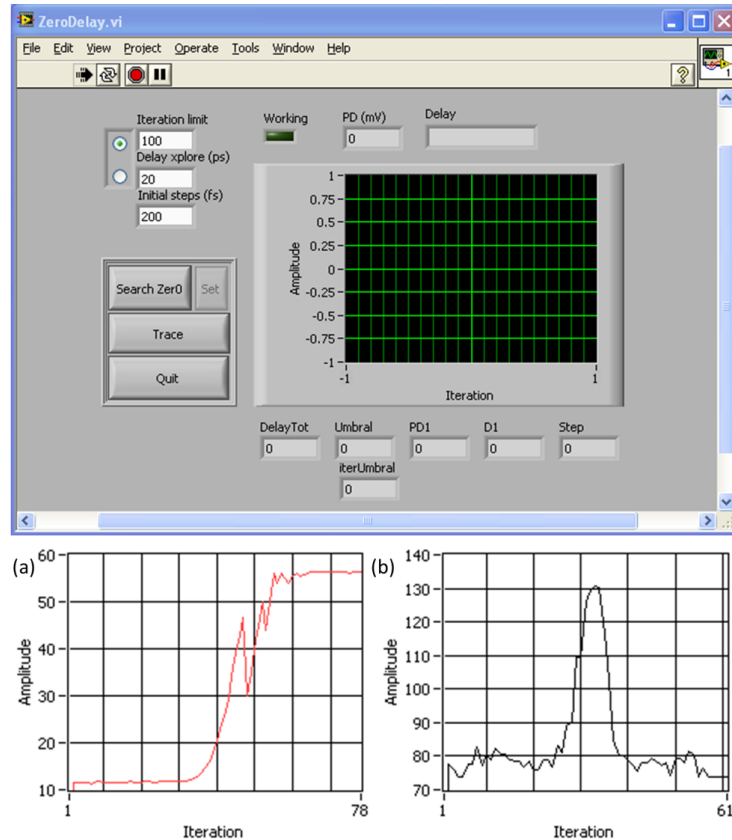


Figura 3.9: **Arriba:** Ventana principal del programa. Consta de dos subrutinas, la primera sirve para la búsqueda de la diferencia temporal mínima entre el haz de excitación y el de muestreo y se ejecuta mediante el botón «Search Zero». En (a) se muestra una traza de la búsqueda de la correlación cruzada máxima ( $\Delta\tau = 0$ ) registrada con este programa. La segunda subrutina sirve para obtener trazas de correlación cruzada entre el haz de muestreo y el haz de excitación, se ejecuta haciendo clic en el botón «Trace». En (b) se grafica una traza de correlación cruzada obtenida con este programa.

contremos cerca del solapamiento espaciotemporal entre los pulsos, indicamos al programa un número máximo de pasos a explorar (ingresando el valor en el campo «Iteration limit») o una diferencia temporal máxima de barrido (indicándola en el campo «Delay xplore (ps)»). Después de esto, establecemos el tamaño de paso inicial en femtosegundos (en el campo «Initial steps (fs)») y ejecutamos la búsqueda haciendo clic en el botón «Search Zero».

El programa comienza leyendo diez veces el valor de voltaje medido en el fotodiodo y hace su media. Esta media se registra como ruido de fondo y establece el *umbral de cambio significativo*. Tras ello, el programa desplaza el cubo retrorreflector la distancia del paso inicial indicada antes. El programa registra la lectura del fotodiodo en ese punto, *calcula la pendiente* mediante la derivada por definición y *compara* el



valor con la lectura anterior. Tanto si la nueva lectura es mayor como no significativa, el programa continúa el proceso desplazando un paso más el cubo retrorreflector.

Cuando los pulsos comienzan a solaparse la señal en el fotodiodo sube muy rápidamente tras cada paso. Conforme los pulsos empiecen a separarse esta señal baja, lo que implica un cambio de pendiente. Esta es la razón de calcular la derivada por definición: cuando la lectura sea significativa y haya un cambio de pendiente el programa multiplica el valor del paso por un factor  $-4/5$ . De este modo se reduce el tamaño del paso y se invierte su sentido. El programa irá acercándose sistemáticamente al máximo registrado en el fotodiodo. El proceso termina cuando el paso es menor a 20 fs. Se registra la posición de la línea de retardo en ese punto haciendo clic en el botón «Set». De este modo se obtiene la posición para  $\Delta\tau = 0$ . Puede observarse esta aproximación sistemática al máximo de la señal de correlación cruzada en la Fig. 3.9(a).

La otra subrutina es un programa que nos permite registrar trazas de correlación cruzadas (cfr. 3.9(b)). Para ello establecemos un retraso temporal de 1 ps antes de la posición para  $\Delta t = 0$  s. Ingresamos en el campo «Delay xplare (ps)» un intervalo de 3 ps y establecemos un paso de entre 10 y 30 femtosegundos en el campo «Initial steps (fs)». Cuando hagamos clic en el botón «Delay xplare» se nos pedirá una ruta y nombre de archivo donde se guardarán los datos. A partir de este momento, el programa registrará la lectura de correlación cruzada hasta cumplir el total del intervalo ingresado.

Estas trazas de correlación cruzada nos permiten estudiar la precompensación de dispersión cromática inducida por los primas en el haz de muestreo. Diferentes distancias entre ellos implican una cantidad diferente de precompensación, *i. e.*, una cantidad diferente de dispersión negativa. Mediante las trazas que registra este programa se puede hacer un estudio en función de la distancia entre los primas. Dado que para la microscopía *in situ* disponemos de objetivos de microscopio diferentes, cada uno de ellos requiere una precompensación distinta. Gracias a este programa se hallan las posiciones óptimas entre los prismas para cada objetivo (cfr. Tab. 3.2).

### 3.4.3 Medidas de reflectividad en tiempo real

Se ha desarrollado también un programa para registrar las medidas de la evolución de la reflectividad en tiempo real de la superficie de la muestra descrito en la Subsec. 3.2.3. En la Fig. 3.10 se muestra una captura de la pantalla principal del programa.

Este programa funciona de la siguiente manera: Primero se establece un nombre del archivo («Sample Name») y una ruta («Path»). Después, cuando el experimento de reflectividad en tiempo real haya sido realizado, se hace clic en el botón «Read». El programa registra la

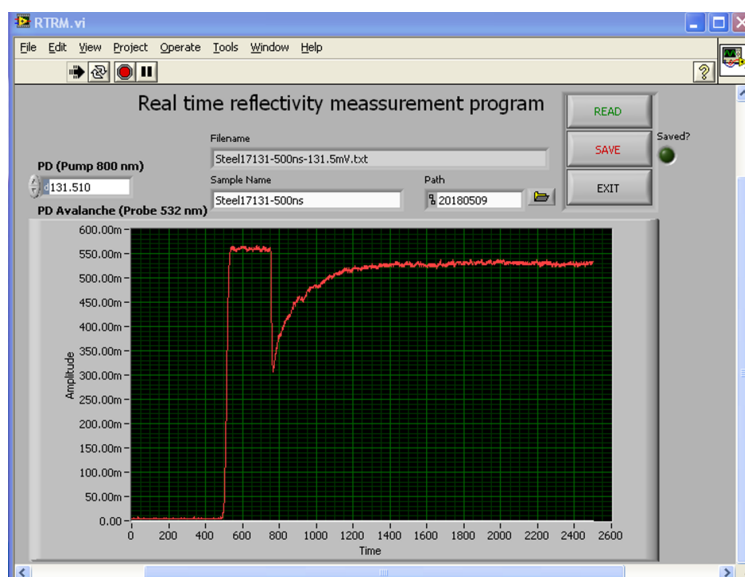


Figura 3.10: Ventana principal del programa para registrar trazas de reflectividad en tiempo real en la superficie de la muestra. Las unidades las establece la escala en el osciloscopio. En este caso, la amplitud está en milivoltios y el tiempo, en nanosegundos.

señal del osciloscopio producida por el pulso de excitación en el fotodiodo, PD en el esquema de la Fig. 3.3, y muestra su valor en el campo «PD (Pump 800 nm)»<sup>19</sup>). Al mismo tiempo, registra la señal del osciloscopio para el pulso de muestreo, medida en fotodiodo de avalancha, FDR en el esquema de la Fig. 3.5. Esta segunda señal se corresponde con el transitorio de reflectividad en la superficie de la muestra. Una vez registrada la traza, los datos pueden ser guardados haciendo clic en «Save».

### 3.5 PROGRAMAS DE ANÁLISIS Y CÓDIGO MATLAB®

Aparte de los programas para el control de instrumentación presentados en la sección anterior, han sido varios los programas utilizados para el análisis de los datos. Tanto soluciones gratuitas (*freeware*) como comerciales: ImageJ para el análisis de imágenes ópticas y SEM; Gwyddion, WSxM y Plμ para el análisis de imágenes de topografía de superficie; OriginPro® y Microsoft Excel para el tratamiento y representación de datos; Inkscape, CorelDraw, Microsoft PowerPoint y SketchUp para la edición y composición de imágenes. Se ha trabajado con códigos programados en MATLAB® para realizar análisis y simulaciones ulteriores. Parte de los cálculos de las simulaciones se han realizado en los supercomputadores del Servicio de Cálculo Científico del CSIC.

<sup>19</sup> La señal de este fotodiodo es la que se relaciona con la potencia para el cálculo de la fluencia del pulso.

### 3.5.1 *Procesado de imágenes de microscopía con resolución de fs*

Se ha desarrollado un código en MATLAB® para automatizar el procesado de las imágenes de microscopía con resolución de femtosegundos (*cfr.* Subsec. 3.2.2). Tal como se ha indicado en esta subsección, en el proceso se adquieren tres imágenes. La primera es una imagen de fondo o *imagen previa* a la irradiación (1). La segunda es una *imagen instantánea* durante la irradiación (2). La tercera es una *imagen posterior* a la irradiación (3). Al ejecutar el código que aquí describimos debemos seleccionar de forma manual el centro de la modificación en la *imagen posterior* (3) para cada una de las imágenes que se desean procesar. Tras seleccionar todos los centros, el programa toma cada *imagen instantánea* (2) y la divide por su correspondiente *imagen previa* (1). El resultado es una serie de imágenes en 32 bits normalizadas y listas para su análisis. Este programa MATLAB® también registra los valores de reflectividad del centro de la modificación, así como los valores de reflectividad en una banda estrecha que atraviesa la imagen de un lado a otro pasando por el centro (según el eje  $x$ ).

Durante el transcurso de esta tesis se ha adaptado este código. Ahora permite ejecutar una rotación sobre las imágenes antes de ser procesadas. También permite dividir su dimensión horizontal por un factor de corrección, a saber, la excentricidad de una elipse (por irradiar el material de forma oblicua). Con esta transformación las *imágenes instantáneas* normalizadas se vuelven circulares. Gracias a esto, se ha añadido una opción al código para realizar análisis de la reflectividad de las imágenes mediante integración radial, registrando de este modo resultados con menor ruido respecto a los análisis previos sobre bandas estrechas.

### 3.5.2 *Método para determinar la incertidumbre de los periodos de los LIPSS*

Para determinar los periodos de las franjas (LIPSS) inducidos en el material, hemos empleado un procedimiento sistemático para calcular tanto el valor medio de la distribución de periodos como el ancho de esa distribución. Se procede haciendo una transformada rápida de Fourier (FFT) de la imagen de la que queremos obtener el periodo. Se toma el centro de la transformada como el origen y se hace una integración radial con una distancia suficiente sobre un sector que incluya el máximo de intensidad que se desea medir (*cfr.* Fig. 3.11(a) e inserto).

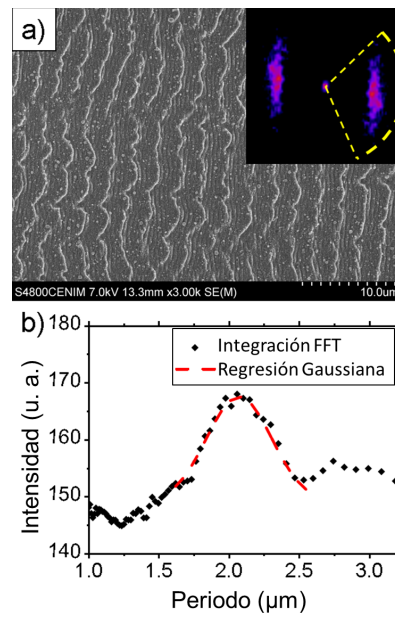



Figura 3.11: (a) Imágenes SEM de estructuras de franjas (LIPSS) en la superficie de acero. En el recuadro insertado se muestra la FFT de la imagen. (b) Gráfico con la distribución de los periodos de las franjas (cuadrados negros) obtenida mediante integración radial parcial de la FFT de (a) en el área delimitada por la línea amarilla discontinua. La línea roja discontinua es la regresión Gaussiana calculada sobre el máximo. IMAGEN EN [ARTÍCULO 4](#).

En el perfil radial de intensidad de la transformada de Fourier se localiza el máximo y se calcula una regresión gaussiana, como se muestra en la Fig. 3.11(b). El resultado del valor central de la regresión será el periodo,  $\Lambda$ . Tomamos como valor de la incertidumbre el doble de la desviación estándar de la regresión Gaussiana.

### Parte III

#### ¿PARA QUÉ?

El *para qué* es el futuro. Es el propósito, el objetivo, el fin. Es el círculo y todo lo que él encierra. El *para qué* es el efecto que llega tras el periplo de la causa. El lugar al que nos dirigiremos. Es la forma que aguarda a salir del granito. Es el sujeto paciente y el horizonte.



«κτῆμα ἐς αἰί»  
Historia. 6.49.1-4  
Tucídides.



## MATRICES DE MICROANILLOS AMORFOS EN SILICIO

---

### 4.1 RESUMEN

En este trabajo se muestra una manera versátil para fabricar microanillos amorfos en silicio cristalino usando escritura directa con láser. El método se basa en cambiar la fase de una capa superficial de material de fase cristalina a fase amorfa mediante irradiación con pulsos láser ultracortos (800 nm de longitud de onda y 100 fs de duración). De este modo, se logra formar en la superficie anillos amorfos con un disco central cristalino sin necesidad de conformar espacialmente el haz de irradiación. Se ha investigado el mecanismo de formación subyacente y la dinámica del cambio de fase mediante microscopía óptica con resolución de fs. Con ello podemos identificar la dependencia con la fluencia local de las dinámicas de fusión-solidificación en una u otra fase. Se demuestra también que las dimensiones laterales de los anillos pueden escalarse a voluntad y que los anillos pueden unirse para formar estructuras más complejas, conformadas más allá de simples formas anulares. Esta técnica y las estructuras resultantes pueden encontrar aplicaciones en diferentes campos como la óptica, la nanoelectrónica o la mecatrónica.

### 4.2 RESULTADOS

El silicio es uno de los materiales fundamentales sobre los que se sustenta la industria electrónica. Ello se debe principalmente a las propiedades semiconductoras que presenta y a la relativa abundancia de este material. En estado sólido, el silicio puede presentarse ordenado en fase cristalina o desordenado en fase amorfa. Estas dos fases muestran diferentes propiedades ópticas y electrónicas. Con el objetivo de inducir cambios de fase de esta naturaleza en la superficie del silicio hemos utilizado pulsos láser ultracortos.

Cuando la superficie de una muestra recibe un pulso láser con perfil espacial de energía Gaussiano, parte de esa energía es absorbida. El aumento de temperatura se corresponde inicialmente con una distribución de temperatura gaussiana. Esto implica que diferentes zonas de la región irradiada alcanzan diferentes temperaturas. En concreto, en la zona central se llega a una mayor temperatura que en la zona externa. Por tanto, para disipar el calor acumulado en diferentes localizaciones se requiere de tiempos diferentes.

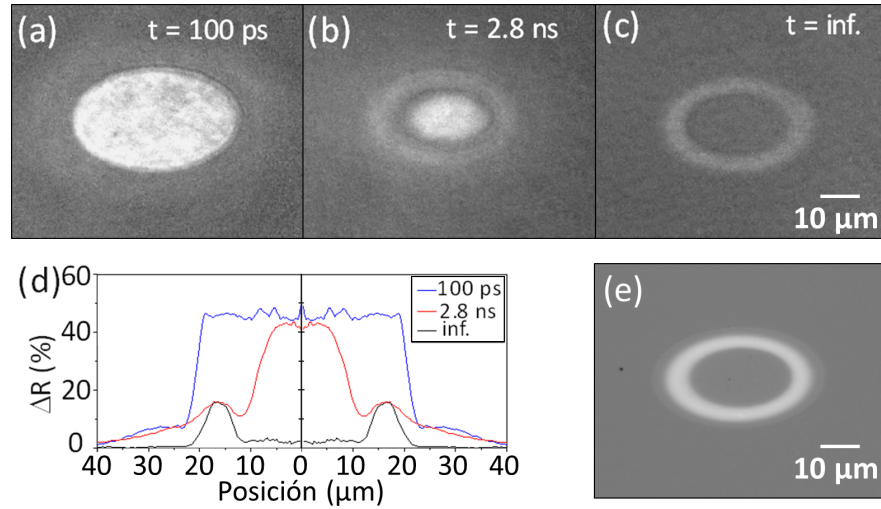


Figura 4.1: (a)-(c) Imágenes ópticas de reflectividad resueltas en el tiempo de estructuras elípticas fabricadas en silicio bajo pulsos láser a incidencia oblicua ( $\theta = 52^\circ$ ), con una distribución de intensidad Gaussiana a  $F = 250 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ . La secuencia de imágenes se realiza a diferentes retardos temporales indicados en las figuras ( $t = \text{inf.}$  se refiere a varios segundos de retraso). (d) Perfiles radiales de (a)-(c) cuantificando el cambio de reflectividad relativa  $\Delta R$ . Las dimensiones del eje x se refieren al eje horizontal de las imágenes. (e) Imagen de microscopía óptica. Experimento realizado para el tercer pulso, *i. e.*, sobre una zona irradiada con dos pulsos previos.

En 1983 Thompson *et al.* [Tho83] determinaron la existencia de un umbral en la velocidad de la intercara de solidificación para la formación de silicio amorfo por irradiación con láser. Para velocidades de solidificación en la intercara sólido-líquido inferiores a  $v_{\text{int}} = 13 \text{ m/s}$  los átomos de silicio pueden reordenarse en fase cristalina durante la solidificación. Para velocidades superiores la resolidificación da lugar a la formación de material amorfo (ver la Sec. 2.3).

Tanto la temperatura local alcanzada después de la absorción del pulso láser como el espesor de la capa fundida dependen de la posición de la zona irradiada. La dinámica de solidificación está gobernada por el gradiente de temperatura en la dirección perpendicular a la superficie. Existe una ventana de fluencias locales que generan un gradiente de temperatura suficientemente elevado como para inducir la solidificación en fase amorfa. Por debajo de esta ventana el material no llega a fundirse; por encima, la cantidad de energía depositada es tan alta que ralentiza la solidificación y el líquido resolidifica en fase cristalina.

En la Fig. 4.1(a-c) se muestran imágenes obtenidas mediante la técnica de microscopía con resolución de femtosegundos, descrita en la Subsec. 3.2.2. La forma de elipse se debe a que los experimentos se han llevado a cabo con un ángulo de incidencia de  $52^\circ$ . Estas imágenes están tomadas con diferentes retardos temporales entre el



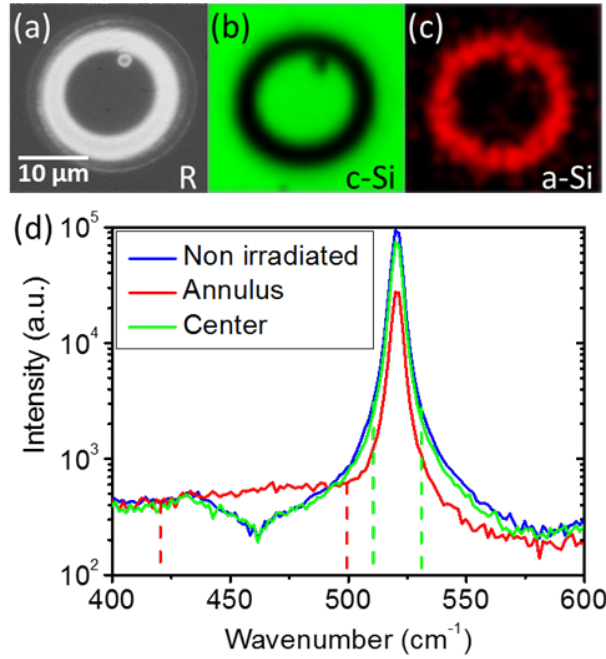


Figura 4.2: (a) Imagen de reflectividad (R) de una estructura anular fabricada en Si después de irradiar con  $N = 5$  pulsos a  $F = 250 \text{ mJ/cm}^2$ . (b) Mapa Raman correspondiente mostrando la intensidad integrada de la banda Raman del silicio cristalino centrado en  $520,5 \text{ cm}^{-1}$  y (c) de silicio amorfo centrado en  $473 \text{ cm}^{-1}$ . (d) Espectro Raman en diferentes posiciones (ver leyenda) de (a). Las líneas verticales indican el ancho sobre el que se integra la señal Raman para las fases de silicio amorfo (rojo) y cristalino (verde). IMAGEN EN [ARTÍCULO](#).

pulso de excitación y el de muestreo,  $\Delta\tau$ . Para  $\Delta\tau = 100 \text{ ps}$  se observa cómo toda la zona modificada muestra un aumento de reflectividad relativa del  $\approx 45 \%$ . Esto es indicativo de la presencia de una capa en fase líquida[[Jel87](#)] de un espesor  $> 15 \text{ nm}$ .<sup>1</sup> Conforme pasa el tiempo la temperatura local disminuye. En la imagen (a  $\Delta\tau = 2,8 \text{ ns}$ ), vemos cómo la zona central aún mantiene la reflectividad del material fundido, a diferencia del contorno exterior. Esto implica que la zona exterior se enfría más rápido, es decir, su velocidad de solidificación es, como cabe esperar, mayor. En la última imagen, a  $\Delta\tau = \infty$ , apreciamos un disco central con reflectividad similar a la de la zona externa. El disco central está rodeado de un anillo de reflectividad mayor a la del material no irradiado, lo que sugiere la formación de silicio en fase amorfa. En la Fig.4.1(e) mostramos una imagen de microscopía óptica convencional de una irradiación bajo las mismas condiciones.

<sup>1</sup> No se deben confundir este tipo de estructuras anulares o elipsoidales transitorias, asociadas a un cambio de reflectividad del material, con lo descrito en la subsección sobre los anillos de Newton transitorios (Subsec. 2.2.1.1), que son un fenómeno de interferencia producido durante el proceso de ablación.

Hemos analizado las fases del silicio en el disco central y en el anillo exterior mediante espectroscopía micro-Raman (*cfr.* Fig. 4.2). Los mapas (imágenes de espectroscopía micro-Raman) muestran que el anillo externo, en color rojo, da lugar a una banda Raman débil a  $473\text{ cm}^{-1}$ , mostrada con el mismo color en el espectro. Esta banda es característica del silicio en fase amorfa. En cambio, tanto el disco central resolidificado como la zona sin modificar presentan solamente una banda Raman correspondiente con silicio en fase cristalina ( $520,5\text{ cm}^{-1}$ ). Puede observarse en el espectro que el disco central (verde) y la zona sin modificar (azul) presentan esa misma banda Raman dominante sin signos de la fase amorfa.

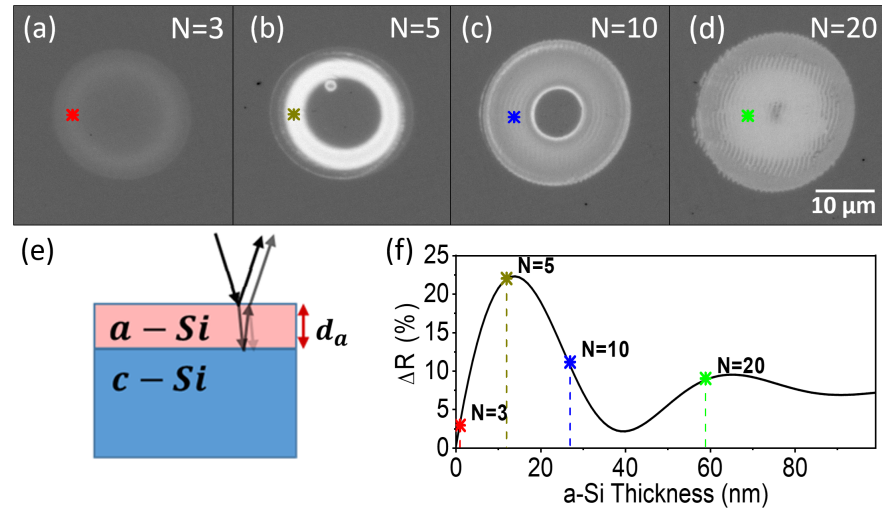


Figura 4.3: Imágenes ópticas de estructuras anulares fabricadas en Si al irradiar con (a)  $N = 3$ , (b)  $N = 5$ , (c)  $N = 10$ , (d)  $N = 20$  pulsos láser a incidencia normal ( $\theta = 0^\circ$ ), usando una distribución de intensidad Gaussiana con un diámetro de haz de  $d_x = d_y = 59\text{ }\mu\text{m}$  y una fluencia pico de  $F = 250\text{ mJ/cm}^2$ . Los símbolos de estrella marcan las posiciones en las que se ha determinado el cambio de reflectividad representado en (f). (e) Representación esquemática de la reflectividad en función del espesor de la capa para la obtención de la curva (f). (f) Cambio de reflectividad calculado en función del espesor de la capa superficial de silicio amorfo.

Para estudiar la influencia del número de pulsos en la formación de fase amorfa se han realizado experimentos manteniendo los demás parámetros constantes. Los resultados asociados pueden verse en la Fig. 4.3(a)-(d). Observamos un fenómeno acumulativo. La reflectividad del anillo y del disco central cambia con cada nuevo pulso de irradiación de manera oscilatoria. Esto sugiere que el espesor de la capa de silicio en fase amorfa varía en función del número de pulsos.

Ello probablemente sea debido a una modificación de absorción de la energía<sup>2</sup> y, por ende, a un cambio en la velocidad de solidificación.

Hemos estimado el espesor de la capa amorfa gracias a un modelo multicapa<sup>3</sup> implementado mediante un código MATLAB®. Este modelo tiene en cuenta la interferencia de la luz reflejada en la superficie con la reflejada en la intercara amorfo-cristalina en función del espesor de la capa amorfa,  $d_a$ , tal como se representa en la Fig. 4.3(e).

Los resultados del cálculo pueden observarse en la Fig. 4.3(f). Hemos estimado los espesores de silicio amorfo en cada anillo (fabricado con diferente número de pulsos), mediante su reflectividad relativa. Adicionalmente, se ha medido la topografía de las estructuras y comprobado que el silicio en fase amorfa, que conforma el anillo, presenta una depresión de varios nanómetros por debajo de la zona externa y del silicio recristalizado de la zona central.

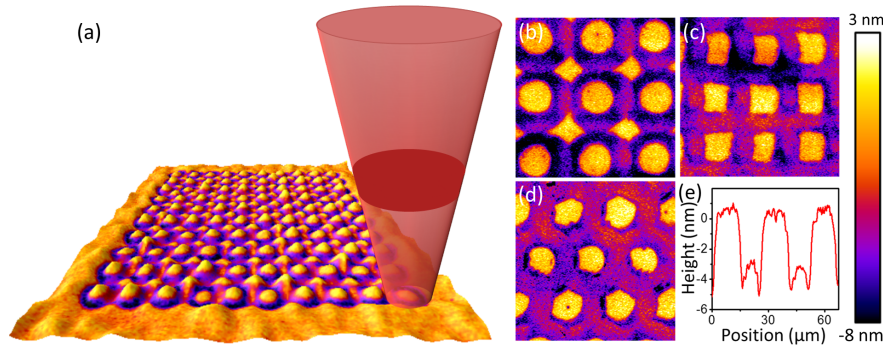


Figura 4.4: (a) Mapa topográfico en perspectiva de una matriz cuadrada con  $10 \times 10$  irradiaciones con  $N = 4$  pulsos y una separación de  $x = y = 25 \mu\text{m}$  entre irradiaciones. El cono rojo claro representa el haz, el disco más oscuro en su interior, el pulso. (b) Zona magnificada de una región de (a). (c) Zona magnificada de una región con una distribución equivalente pero bajo  $N = 3$  y  $x = y = 20 \mu\text{m}$ . (d) Zona magnificada de una región con un empaquetamiento hexagonal usando  $N = 4$ ,  $x = 23 \mu\text{m}$  e  $y = 19,5 \mu\text{m}$ . (e) Perfil topográfico horizontal a través del centro de un disco de (b).

Hemos realizado matrices de irradiaciones combinando diferentes valores de fluencia, número de pulsos y distancia entre las zonas irradiadas. De esta forma, logramos fabricar diferentes empaquetamientos como son formas cuadradas (Fig. 4.4(c)), hexagonales (Fig. 4.4(d)) o arbitrarias (Fig. 4.4(a),(b)), a pesar de solo disponer de un perfil circular de intensidad del láser.

- 2 Tanto los defectos en la red como un mayor coeficiente de absorción implican mayor transferencia de energía del pulso a la zona irradiada, lo que incrementa la temperatura que la zona alcanza. Coeficientes de absorción de silicio a  $\lambda = 800 \text{ nm}$ : silicio cristalino:  $k_{c-Si} = 0,0065$ , silicio amorfo:  $k_{a-Si} = 0,1093$ . [Pol19]
- 3 Este modelo multicapa está basado en la teoría de Abèles. [Bono06] El código tiene en cuenta las propiedades ópticas del silicio en fase cristalina y en fase amorfa. Índice de refracción del silicio a  $\lambda = 460 \text{ nm}$ : en fase cristalina  $n_{c-Si} = 4,5766$ ,  $k_{c-Si} = 0,1282$ , en fase amorfa  $n_{a-Si} = 4,4801$ ,  $k_{a-Si} = 1,4584$ . [Pol19]

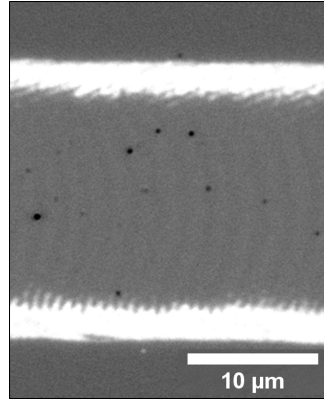


Figura 4.5: Imagen de microscopía óptica de la modificación en la superficie inducida desplazando la muestra bajo la acción de múltiples pulsos láser. Se aprecian dos bandas de silicio en fase amorfa (líneas horizontales de mayor reflectividad) con un área de silicio en fase cristalina entre ellos. Polarización horizontal.  $v_{scan} = 420 \mu\text{m/s}$ ,  $N_{eff} = 14$ ,  $F = 340 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $\theta = 0^\circ$ .

Parte de los resultados no incluidos en el artículo es la producción de estructuras amorfo-cristalinas como la que se muestra en la Fig. 4.5. Aprovechando el mecanismo para la formación de anillos amorfos y desplazando la muestra durante la irradiación llegamos a un régimen donde se fabrican dos franjas paralelas de silicio amorfo durante el desplazamiento. Se ha realizado un estudio exhaustivo variando el número efectivo de pulsos, la fluencia y la polarización.

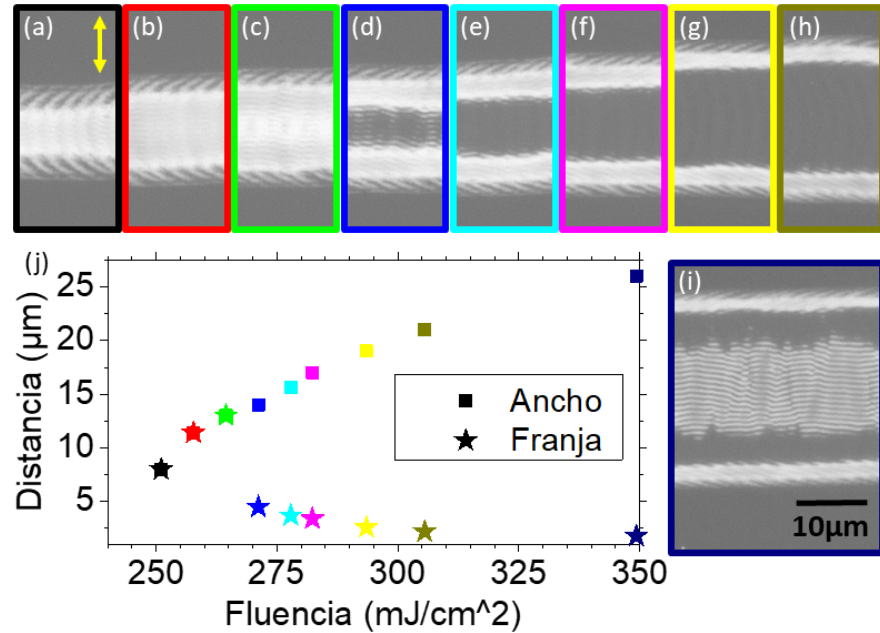


Figura 4.6: Estudio de las dimensiones de las bandas amorfas en silicio cristalino en función de la fluencia, para polarización S (flecha doble amarilla) y un número efectivo de pulsos fijo. En (j) la gráfica insertada muestran las dimensiones de las estructuras (a-i) en función de la fluencia. El símbolo cuadrado se corresponde con la distancia vertical entre bandas. El símbolo estrella indica el ancho de las bandas. Los colores de los símbolos hacen referencia a las imágenes de microscopía óptica recuadradas en ese mismo color.  $v_{scan} = 150 \mu\text{m/s}$ ,  $N_{eff} = 5$ ,  $\theta = 0^\circ$ .

En la Fig. 4.6 podemos ver la dependencia de la distancia entre las franjas o ancho (símbolo cuadrado) y el tamaño de las franjas (símbolo de estrella) con la fluencia. Cuando la fluencia es suficientemente baja, toda la zona fundida resolidifica de forma rápida en fase amorfa. Por ello, en las imágenes recuadradas en negro, rojo y verde vemos exclusivamente una banda de silicio amorfo (en la gráfica los símbolos de cuadrado y estrella coincidentes). Al continuar subiendo la fluencia se supera el umbral que permite la resolidificación en fase cristalina, dando lugar a la estructura de bandas que comentamos. Observamos que la dependencia de la distancia entre las franjas con la fluencia es creciente. Vemos, en cambio, que el tamaño de las franjas con la fluencia es decreciente. Esto es consistente con que a mayores fluencias, mayores temperaturas; y a mayores temperaturas, mayores tiempos de resolidificación, favoreciendo así la resolidificación en fase cristalina. Conforme aumentamos la fluencia, la ventana que permite la resolidificación en fase amorfa disminuye; de ahí que el ancho de las bandas decrezca. Por último, en la Fig. 4.6(i) podemos observar la formación de una serie de franjas paralelas. Estas franjas tiene un periodo  $\Lambda = 770 \pm 40 \text{ nm}$ , es decir, muy próximo a la longitud de onda del láser,  $\lambda = 800 \text{ nm}$ , conocidas como LIPSS (*Laser Induced Periodic Surface Structures*), descritas en la Sec. 2.4 y que estudiaremos en más detalle en el capítulo siguiente.

En conclusión, hemos estudiado la formación de nano y microestructuras amorfas en obleas de silicio cristalino al irradiar con múltiples pulsos láser de femtosegundos. Estas estructuras se forman debido a la fusión y rápida resolidificación en fase amorfa. El espesor de la capa amorfa depende del número de pulsos y puede determinarse con precisión mediante un análisis de reflectividad tras la irradiación, pues la fase amorfa presenta un contraste óptico pronunciado respecto al silicio en fase cristalina. Hemos ampliado esta estrategia de procesado a dos dimensiones logrando fabricar matrices de forma no circular. La simplicidad para la fabricación de estas estructuras, combinada con sus propiedades ópticas, hacen de ellas unas candidatas prometedoras para aplicaciones tecnológicas en diferentes campos como la óptica, la nanoelectrónica o la mecatrónica.

#### 4.3 APORTACIÓN PERSONAL

El doctorando ha realizado todos los experimentos que aquí se muestran y ha analizado sus resultados. Asimismo, ha contribuido en la redacción del artículo y realizado todas las figuras que en él se presentan. Adicionalmente, para aumentar la eficiencia del procesado del material, el doctorando ha desarrollado el software para el manejo de los microcontroladores utilizados en la automatización de la escritura de las estructuras.







## Fabrication of amorphous micro-ring arrays in crystalline silicon using ultrashort laser pulses

Yasser Fuentes-Edfuf,<sup>1,a)</sup> Mario Garcia-Lechuga,<sup>1</sup> Daniel Puerto,<sup>1</sup> Camilo Florian,<sup>1</sup> Adianez Garcia-Leis,<sup>2</sup> Santiago Sanchez-Cortes,<sup>2</sup> Javier Solis,<sup>1</sup> and Jan Siegel<sup>1,a)</sup>

<sup>1</sup>Laser Processing Group, Instituto de Óptica, CSIC, Serrano 121, 28006 Madrid, Spain

<sup>2</sup>Instituto de Estructura de la Materia, CSIC, Serrano 121, 28006 Madrid, Spain

(Received 8 March 2017; accepted 12 May 2017; published online 23 May 2017)

We demonstrate a simple way to fabricate amorphous micro-rings in crystalline silicon using direct laser writing. This method is based on the fact that the phase of a thin surface layer can be changed into the amorphous phase by irradiation with a few ultrashort laser pulses (800 nm wavelength and 100 fs duration). Surface-depressed amorphous rings with a central crystalline disk can be fabricated without the need for beam shaping, featuring attractive optical, topographical, and electrical properties. The underlying formation mechanism and phase change pathway have been investigated by means of fs-resolved microscopy, identifying fluence-dependent melting and solidification dynamics of the material as the responsible mechanism. We demonstrate that the lateral dimensions of the rings can be scaled and that the rings can be stitched together, forming extended arrays of structures not limited to annular shapes. This technique and the resulting structures may find applications in a variety of fields such as optics, nanoelectronics, and mechatronics. *Published by AIP Publishing.* [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4984110>]

Silicon is more than just a key material for the electronics industry; it can be considered one of the pillars that the industry has been built on. Si owes this position essentially due to its abundance on earth, its semiconducting properties, and the existence of two structurally different solid phases (crystalline and amorphous), having very different physical properties. It is worth noting that the amorphous phase can be formed by a variety of methods, including chemical and physical vapour deposition techniques, ion implantation and melting followed by rapid quenching. While some of the properties of the amorphous phase are known to depend on the preparation method,<sup>1</sup> it is still a tetrahedrally coordinated semiconductor with a coordination number close to four,<sup>2</sup> just as the crystalline phase.

Laser processing of Si started immediately after sufficiently intense lasers were available,<sup>3</sup> and today, applications are countless. The ability of pulsed laser irradiation to melt the crystalline material and induce resolidification into either the crystalline or amorphous phase, depending on the irradiation conditions, has already been observed in 1979 by Liu *et al.*<sup>4</sup> In fact, the authors proposed this concept for data storage applications due to the optical contrast between the two phases. Several experimental parameters influence the melting and freezing kinetics of the material and thus the final phase obtained, with the most important ones being the laser pulse duration, wavelength, and number of irradiation pulses, as well as film thickness and choice of the substrate in the case of thin Si films.<sup>5–10</sup>

Despite this early discovery, most laser-induced phase-change studies on Si focused on transforming large areas, for instance, laser-annealing of amorphous Si for the fabrication of solar cells<sup>11,12</sup> or organic light emitting diode (OLED)

displays.<sup>13</sup> Less work has been done to imprint phase-change micro- or nanostructures into an homogeneous Si background. Laser interference patterning of a-Si to form parallel crystalline lines and dots with sub-wavelength separation was reported in Ref. 14. Recently, direct writing of crystalline lines in hydrogenated amorphous Si films was reported, which can be considered as semiconductive channels in an insulating matrix, due to the enormous difference in the electrical conductivity of both the phases.<sup>15</sup> The inverse process, direct laser writing of amorphous structures in crystalline Si by high repetition rate femtosecond laser irradiation, was reported by Kiani *et al.*<sup>16,17</sup> Using nanosecond laser irradiation, Pena *et al.* produced micrometer-sized amorphous humps with a height of a few nanometers.<sup>18</sup> Recently, it has been shown that Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSSs) in the form of alternating amorphous and crystalline fringes can be fabricated by scanning the laser beam over the sample surface, employing an adequate choice of spot size, repetition rate, and scan velocity.<sup>19,20</sup> In the present work, we present a simple strategy to fabricate surface-depressed annular amorphous rings with a central crystalline disk, temporally resolve their formation process, and show how these structures can be scaled and stitched together to form arrays with different symmetries.

The sample used was a commercial (100) oriented crystalline silicon wafer with p-doping (boron, resistivity 1–5  $\Omega$  cm). Single or multiple fs laser pulses (120 fs duration at 800 nm wavelength, p-polarized) were sent through a circular aperture with a diameter of  $\varnothing = 3.5$  mm before being focused by a lens with a focal length of  $f = 150$  mm at the sample surface, at an angle of incidence ( $\theta$ ). The intensity distribution at the sample plane was measured to be Gaussian with a spot diameter of  $d = 59$   $\mu$ m ( $1/e^2$ -diameter).<sup>21</sup> Figure 1 shows the optical microscopy images ( $100\times$  objective, NA = 0.9) of the Si sample after exposure to a different number of laser

<sup>a)</sup>Authors to whom correspondence should be addressed: y.fuentes@io.cfmac.csic.es and j.siegel@csic.es

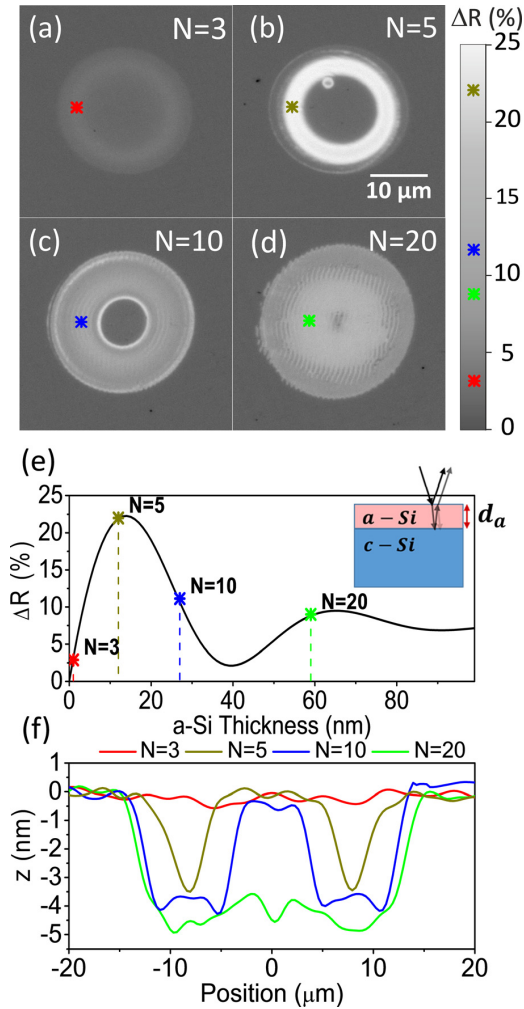


FIG. 1. Optical micrographs of annular structures fabricated in Si by irradiation with (a)  $N=3$ , (b)  $N=5$ , (c)  $N=10$ , and (d)  $N=20$  laser pulses at normal incidence ( $\theta=0^\circ$ ), using a Gaussian intensity distribution with a spot size of  $d_x=d_y=59\text{ }\mu\text{m}$  and a peak fluence of  $F=250\text{ mJ/cm}^2$ . The grey scale indicates the reflectivity change  $\Delta R$  induced by the laser. The star symbols mark the position for which the determined reflectivity change values have been plotted in (e). (e) Calculated reflectivity change as a function of the thickness of an amorphous top layer, as indicated in the inset and using the model described in the text, including the experimentally determined reflectivity change values extracted from (a)–(d) (star symbols). (f) Cross-sections of the surface topography through the center of annular structures (a)–(d) fabricated by different numbers of laser pulses (see the legend).

pulses at a constant fluence of  $F=250\text{ mJ/cm}^2$ . As the pulse number  $N$  increases, an annular structure emerges, featuring a ring of increased reflectivity and a central disk of similar reflectivity as the non-exposed region [Figs. 1(a)–(c)]. The reflectivity increase within the annular region is consistent with surface amorphization<sup>22,23</sup> since the absorption coefficient of the amorphous phase of Si at the illumination wavelength is known to be much higher than that of the crystalline phase, leading to a reflectivity increase. The formation of a silicon oxide layer thick enough to affect the optical properties of the irradiated region has been discarded by

EDX measurements, indicating an oxygen content similar to that of the non-irradiated material.

As demonstrated for single pulse irradiation of Si  $\langle 111 \rangle$ ,<sup>22,23</sup> the thickness of the amorphous layer formed can be estimated by modeling a multilayer system based on the Abès theory<sup>24</sup> using the optical constants of both the phases.<sup>25</sup> The result of the calculation is shown in Fig. 1(e), representing the calculated reflectivity change as a function of the thickness of the amorphous top layer. The oscillatory behavior of the curve is caused by interference of the light reflected at the surface with light reflected at the amorphous-crystalline interface. The damping behavior is due to the elevated  $k$ -value of the amorphous phase.

In order to estimate the maximum thickness of the amorphous layer for each irradiation, we have extracted the corresponding radial reflectivity cross-sections from the images and determined the reflectivity change value in the center of the annulus [marked by star symbols in Figs. 1(a)–(d)]. In the second step, we have identified these values in the calculated curve in Fig. 1(e), featuring the corresponding star symbols. Two immediate conclusions can be drawn. First, an excellent agreement of the maximum reflectivity change observed experimentally for  $N=5$  with the calculation is found, confirming that the annular structures consist of an amorphous surface layer. Second, the thickness of the amorphous top layer is shallow and an increasing function of pulse number  $N$ . This accumulative behavior is quite similar to the well-known effect of a reduction in the ablation threshold for increasing pulse numbers, both being caused by an increase in the absorption coefficient and therefore an enhanced energy deposition during the first pulses. The thickness of laser-induced amorphous layers in Si has been investigated by Izawa *et al.* using transmission electron microscopy performed at sample cross-sections.<sup>8</sup> Using the same irradiation wavelength and pulse duration as ours, the authors reported a maximum thickness of 40 nm for  $N=20$  (the only  $N$  value they studied). It has to be kept in mind, though, that the authors did not discuss the lateral (local fluence) dependence of the amorphous layer thickness. In contrast, our optical microscopy technique probes the amorphous layer thickness at each position and provides a reflectivity value, whose thickness correspondence can be determined via the curve in Fig. 1(e).

We interpret the appearance of the amorphous phase as being caused by laser induced melting followed by rapid solidification. While the above results demonstrate the amorphous nature of the annular structure, the nature of the central disk in Figs. 1(a)–(c) is not yet clear. The absence of a permanent reflectivity change suggests the central disk region to be crystalline. Yet, such interpretation might seem to be in conflict with the fact that the central region has been exposed to a higher local fluence than the annular region. In the following, we show that this intriguing phenomenon can be understood by considering the fluence-dependent solidification dynamics of the laser-molten material.

Pump-probe experiments have been performed in order to verify the occurrence of melting also in the central disk region. Exploiting the fact that the transient liquid phase of Si is metal-like and thus has a high reflectivity,<sup>26–28</sup> conclusions about the presence and the duration of the melting



process can be drawn by measuring the transient reflectivity of the sample immediately after the arrival of the pump pulse. To this end, a convenient experimental technique is fs microscopy which consists of a fs probe pulse illuminating the sample at a given optical delay and the recording of the transient reflectivity image using a conventional CCD camera.<sup>24,27,28</sup> In order to perform this measurement, laser irradiation was incident at  $\theta = 52^\circ$ , yielding an elliptic spot size ( $d_x = 103 \mu\text{m}$  and  $d_y = 59 \mu\text{m}$ ). Illumination was performed with a 400 nm fs probe pulse, produced by frequency-doubling a fraction of the pump pulse. The exposed region of the sample is monitored in-situ using an optical microscope, consisting of a microscope objective (MO, 20 $\times$ , N.A. = 0.42), a tube lens, and a CCD camera, protected by a filter to block the pump light. The delay between the pump and the probe was controlled by means of a motorized optical delay line.

A consequence of performing irradiation at oblique incidence was that fewer pulses ( $N = 3$ ) were needed to generate an amorphous ring than for normal incidence ( $N = 5$ ), most likely due to the different local energy coupling for polarized light at oblique incidence. Figure 2 shows selected time-resolved images at different stages of the melting and solidification process. At  $t = 100$  ps [Fig. 2(a)], a large elliptical region of high transient reflectivity is observed, having an almost identical lateral extension to the elliptical ring of enhanced permanent reflectivity that appears in the final image recorded at long delays [Fig. 2(c),  $t = \text{inf.}$ ]. This strong reflectivity increase confirms the presence of the liquid phase, and its measured amplitude [ $\Delta R \approx 0.45$ , c.f. Fig. 2(d)] matches well the value obtained by the calculation, using the optical properties of liquid Si.<sup>26</sup>

While Fig. 2(a) confirms the presence of melting also in the central region, the image recorded at  $t = 2.8$  ns [Fig. 2(b)] shows that the liquid phase remains longer in the central

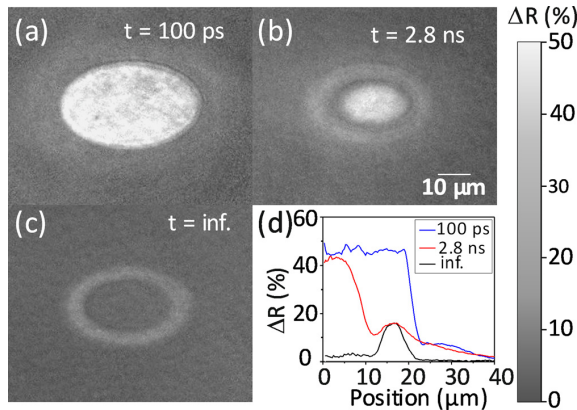


FIG. 2. (a)–(c) Time-resolved optical micrographs of elliptical structures fabricated in Si by irradiation with  $N = 3$  laser pulses at oblique incidence ( $\theta = 52^\circ$ ), using a Gaussian intensity distribution with a vertical spot size of  $d_y = 59 \mu\text{m}$  and a peak fluence of  $F = 225 \text{ mJ/cm}^2$ . The image sequence corresponds to the measurement of the material response to the third pulse. The images have been normalized with respect to the unexposed sample. Delay times are indicated in the figures, and  $t = \text{inf.}$  refers to a delay of several seconds. (d) Radial profiles through (a)–(c) quantifying the relative reflectivity change  $\Delta R$ . The dimensions of the x-axis refer to the horizontal axis of the images.

region compared to the annular region, where the material has already solidified, featuring the amorphous ring. This long lifetime of the melt<sup>29</sup> is the underlying reason for crystallization to occur in the central region. This finding is consistent with the work by several groups who reported large melt depths at high fluences, slowing down solidification and effectively enabling re-crystallization.<sup>7,30</sup> In contrast, amorphization has been reported to occur for moderate fluences, leading to shallow melt depths and strong undercoolings. The resulting interface velocities  $v_{\text{int}}$  are too high for a crystalline lattice to form ( $v_{\text{int}} > 13 \text{ m/s}$ ).<sup>29</sup> This characteristic behavior of amorphization that takes place at a lower local fluence (annular structure) and re-crystallization at higher fluence (central disk) is nicely observed in our results. Yet, it has to be kept in mind that the present situation corresponds to multiple pulse irradiation and is consequently more complex than the case of the single pulse irradiation studies reported in Refs. 7 and 29.

In order to investigate a possible contribution of surface ablation to the features shown, topography measurements have been performed with an optical profiler (Sensofar Plu 2300), using a 50 $\times$  objective lens (N.A. = 0.55). While this technique provides only a moderate lateral resolution ( $R_{xy} = 600 \text{ nm}$ ), the vertical resolution of the system is  $R_z \ll 1 \text{ nm}$ . Figure 1(f) shows the cross-sections through the center of the irradiations in Figs. 1(a)–1(d). Interestingly, for  $N = 5$  and 10, an annular surface depression of  $sd_{\text{max}} = 4 \text{ nm}$  can be observed, which is consistent with the annular reflectivity distribution. This implies that amorphization is accompanied by a very small surface depression, whereas the central disk remains at the same level as the surrounding surface. While this unchanged surface level in the central region unambiguously demonstrates the absence of ablation, it raises the question why the amorphous region features surface depression. This appears particularly surprising since the amorphous phase is generally considered less dense than the crystalline phase (by up to 2.2%, depending on the state of structural relaxation<sup>1</sup>). This is why surface swelling would be expected rather than depression. Yet, it has to be said that a few works based on simulations predict the existence of a high density amorphous phase.<sup>31</sup> However, these few works, reporting a coordination number of 5 or higher, are limited to a-Si obtained by applying extraordinarily high pressures (several tens of GPa). While such pressures are unlikely in our conditions, working below the ablation threshold, we cannot rule out the possibility of a high density amorphous phase.

As an alternative—and simpler—scenario, surface depression can be caused by material evaporation taking place at the high temperatures involved, as reported by Tsibidis *et al.*<sup>32</sup> The fact that no signs of material removal are observed in the central region for  $N \leq 10$ , despite being exposed to an even higher local fluence, might be due to the higher absorption coefficient of a-Si at the excitation wavelength.<sup>25</sup> After the first few pulses, the thin amorphous layer formed in the annular region is expected to present stronger absorption than the central region and, consequently, reaches sufficiently high temperatures for surface evaporation to take place. Yet, this increased heating for consecutive pulses in the annular region seems not to significantly slow down solidification, still leading to the formation of the amorphous

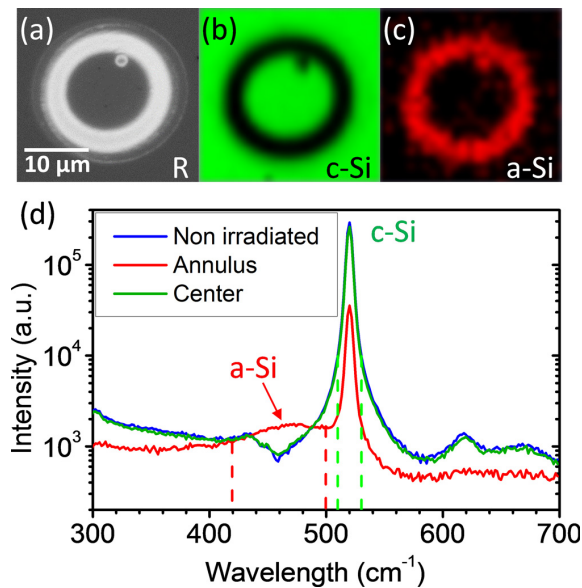


FIG. 3. (a) Optical reflectivity (R) micrograph of annular structures fabricated in Si after irradiation with  $N=5$  pulses at  $F=250 \text{ mJ/cm}^2$ . (b) Corresponding Raman map, displaying the integrated intensity of the Raman band of c-Si centered at  $520.5 \text{ cm}^{-1}$  and (c) a-Si centered at  $473 \text{ cm}^{-1}$ . (d) Raman spectra at different positions (see the labels) of (a). The spectral windows over which the signal intensity has been integrated to generate the Raman maps are indicated on the horizontal axis (dashed vertical lines).

phase. A detailed investigation of the complex interplay between the pulse number and phase-dependent absorption is, though, beyond the scope of the present paper.

Micro-Raman measurements have been performed in order to confirm the crystalline structure of the central disk. As shown in Ref. 22, micro-Raman spectroscopy is a suitable high-sensitivity technique to study the presence of the amorphous phase in laser irradiated crystalline silicon, even if present only in the form of a thin surface layer. To this end, a Renishaw InVia instrument was employed, using an excitation laser at  $422 \text{ nm}$  in order to obtain intense bands from both the amorphous and crystalline phase of Si. Single point spectra were obtained by using a laser power at the sample of  $0.1 \text{ mW}$  focused to a spot diameter of  $d=1 \mu\text{m}$  and using an objective  $100\times$ ,  $\text{N.A.}=0.85$ . Raman maps of  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$  were recorded by using the Stream-Line TM mode at an excitation of  $532 \text{ nm}$ , providing 600 spectra in 10 min for an overall laser power of  $25 \mu\text{W}$  extended over a line focus of  $1 \times 12 \mu\text{m}^2$ . Figure 3 shows the annular structure from Fig. 1(b) together with the two corresponding Raman maps which display the intensity of the Raman bands centered at  $520.5 \text{ cm}^{-1}$  (green map) and  $473 \text{ cm}^{-1}$  (red map), characteristic of crystalline and amorphous silicon, respectively.<sup>22</sup> The plot below in Fig. 3(d) shows the representative Raman spectra recorded outside the irradiated region, inside the annular region, and within the central disk. It emerges that both the outer region and the central disk feature the characteristic narrow peak of c-Si alone, while the spectrum of the annular region shows an additional Raman emission band in the  $430\text{--}490 \text{ cm}^{-1}$  region, corresponding to a-Si. The fact that the latter spectrum shows only a very

weak band at  $473 \text{ cm}^{-1}$  and still a strong contribution from c-Si is caused by the shallow thickness of the amorphous surface layer [ $12 \text{ nm}$ , c.f. Fig. 1(e)]. Detection of the amorphous layer is especially challenging when considering the focal depth of about  $2 \mu\text{m}$  of the confocal Raman microscope, effectively collecting much of the Raman signal produced in the crystalline regions underneath the amorphous layer.

We have applied this patterning strategy to fabricate periodic arrays of microstructures with different topography patterns. Figure 4(a) shows the topography map of a square array of elevated discs and rhombs, produced by irradiating a  $10 \times 10$  matrix at  $N=4$  pulses. Choosing a spacing of  $25 \mu\text{m}$ , the surface-depressed amorphous rings overlap, forming the bottom of the pattern, as can be seen in the zoomed image of Fig. 4(b). While the elevated discs correspond to recrystallized regions similar to the one shown in Fig. 1(b), the rhombs correspond to regions exposed to light intensities below the melting threshold. The equivalent crystalline state and the surface height of regions exposed to fluences above the crystallization threshold and below the melting threshold allow fabricating non-annular structures. This is also illustrated in Fig. 4(c), featuring a square array of squares. The only difference in the irradiation sequence was a reduction in the spacing to  $20 \mu\text{m}$ . Similarly, Fig. 4(d) shows a hexagonal pattern of hexagon-like structures, obtained by using again a different spacing. The topography profile corresponding to the disc structures [c.f. Fig. 4(b)] is shown in Fig. 4(e), featuring a maximum depression of  $5 \text{ nm}$ .

As a last aspect, we have investigated the possibility of downscaling the ring structure. For this purpose, we have used an objective lens ( $10\times$ ,  $\text{N.A.}=0.26$ ) to focus the laser onto the surface. As can be seen in the SEM image [c.f. Fig. 4(g)], a central crystalline disk with a diameter not exceeding  $1 \mu\text{m}$  is produced [for comparison, a SEM image of the large spot in Fig. 1(b) is displayed in Fig. 4(f)]. The sharp outline of the disk suggests that further downscaling may be possible and is not limited by the material response.

In conclusion, we have studied the formation of amorphous micro-structures in crystalline Si wafers using irradiation with multiple femtosecond laser pulses. These structures are formed upon melting and rapid solidification into the amorphous phase, as unambiguously demonstrated by micro-Raman spectroscopy and fs microscopy, and are characterized by a pronounced optical contrast. The thickness of the amorphous layer is found to increase as a function of the laser fluence and pulse number and can be determined precisely by means of an analysis of the reflectivity distribution. Topography studies show that the formation process does not involve surface ablation but minor evaporation. We have exploited this material response to fabricate surface-depressed annular amorphous rings with an elevated crystalline central disk that can readily be produced with few pulses at low fluence, without the need for beam shaping. The patterning strategy can be extended in two dimensions, stitching together annular structures. Exploiting the fact that the regions exposed to fluences above the crystallization threshold and below the melting threshold have the same crystalline state and surface height allows the fabrication of complex periodic patterns, featuring shapes of the unit cell that are not limited to annular structures. The simplicity of

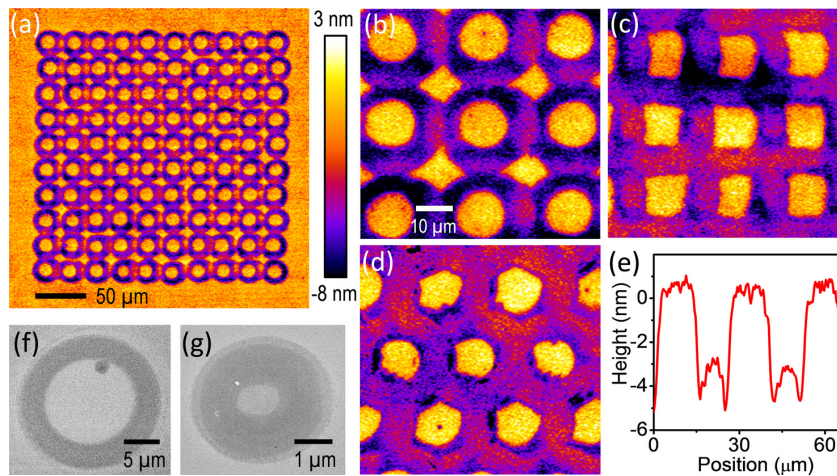


FIG. 4. (a) Topography map of a  $10 \times 10$  square array of irradiations with  $N=4$  and separation  $x=y=25 \mu\text{m}$ . (b) Zoomed region of (a). (c) Zoomed region of an equivalent array but using  $N=3$  and  $x=y=20 \mu\text{m}$ . (d) Zoomed region of a hexagonal array using  $N=4$ ,  $x=23 \mu\text{m}$ , and  $y=19.5 \mu\text{m}$ . (e) Horizontal profile through the center disk row of (b). (f) SEM image of the  $N=5$  structure shown in Fig. 1(b). (g) SEM image of a  $N=5$  structure produced by using an objective lens for focusing.

the fabrication approach combined with the fact that spatial features and optical properties can be tailored makes these structures promising candidates for applications in numerous fields, including optics, nanoelectronics, and mechatronics.

This work has been supported by the LiNaBioFluid Project (H2020-FETOPEN-2014–2015RIA, Grant No. 665337) of the European Commission as well as the research grant (TEC2014–52642-C2–1-R) from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness. M.G.-L. thanks the Spanish Ministry of Education for a FPU fellowship. The authors are grateful to C. Dorronsoro for pointing out a Matlab script for flattening the background of the data shown in Fig. 4 and helping with its implementation.

- <sup>1</sup>E. Holmström, B. Haberl, O. H. Pakarinen, K. Nordlund, F. Djurabekova, R. Arenal, J. S. Williams, J. E. Bradby, T. C. Petersen, and A. C. Y. Liu, *J. Non-Cryst. Solids* **438**, 26 (2016).
- <sup>2</sup>K. Laaziri, S. Kycia, S. Roorda, M. Chicoine, J. L. Robertson, J. Wang, and S. C. Moss, *Phys. Rev. B* **60**(19), 13520 (1999).
- <sup>3</sup>I. W. Boyd and J. I. B. Wilson, *Nature* **303**(5917), 481 (1983).
- <sup>4</sup>P. L. Liu, R. Yen, N. Bloembergen, and R. T. Hodgson, *Appl. Phys. Lett.* **34**(12), 864 (1979).
- <sup>5</sup>D. H. Lowndes, G. E. Jellison, Jr., S. J. Pennycook, S. P. Withrow, and D. N. Mashburn, *Appl. Phys. Lett.* **48**(20), 1389 (1986).
- <sup>6</sup>T. Sameshima and S. Usui, *J. Appl. Phys.* **74**(11), 6592 (1993).
- <sup>7</sup>M. O. Thompson, J. W. Mayer, A. G. Cullis, H. C. Webber, N. G. Chew, J. M. Poate, and D. C. Jacobson, *Phys. Rev. Lett.* **50**(12), 896 (1983).
- <sup>8</sup>Y. Izawa, Y. Izawa, Y. Setsuhara, M. Hashida, M. Fujita, R. Sasaki, H. Nagai, and M. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* **90**(4), 044107 (2007).
- <sup>9</sup>J. Y. Tsao, M. J. Aziz, M. O. Thompson, and P. S. Peercy, *Phys. Rev. Lett.* **56**(25), 2712 (1986).
- <sup>10</sup>J. M. Poate and W. L. Brown, *Phys. Today* **35**(6), 24 (1982).
- <sup>11</sup>A. Gat, J. F. Gibbons, T. J. Magee, J. Peng, V. R. Deline, P. Williams, and C. A. Evans, Jr., *Appl. Phys. Lett.* **32**(5), 276 (1978).
- <sup>12</sup>J. Dore, D. Ong, S. Varlamov, R. Egan, and M. A. Green, *IEEE J. Photovoltaics* **4**(1), 33 (2014).
- <sup>13</sup>J. S. Im, *MRS Proc.* **1426**, 239 (2012).

- <sup>14</sup>M. Heintze, P. V. Santos, C. E. Nebel, and M. Stutzmann, *Appl. Phys. Lett.* **64**(23), 3148 (1994).
- <sup>15</sup>P. Alpuim, M. F. Cerqueira, V. Iglesias, G. Machado, and J. Borme, *Phys. Status Solidi A* **213**(7), 1717 (2016).
- <sup>16</sup>A. Kiani, K. Venkatakrishnan, and B. Tan, *Opt. Express* **17**(19), 16518 (2009).
- <sup>17</sup>A. Kiani, K. Venkatakrishnan, and B. Tan, *J. Appl. Phys.* **108**(7), 074907 (2010).
- <sup>18</sup>A. Pena, Z. B. Wang, D. J. Whitehead, R. Lloyd, and L. Li, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**(11), 115302 (2010).
- <sup>19</sup>D. Puerto, M. Garcia-Lechuga, J. Hernandez-Rueda, A. Garcia-Leis, S. Sanchez-Cortes, J. Solis, and J. Siegel, *Nanotechnology* **27**(26), 265602 (2016).
- <sup>20</sup>M. Garcia-Lechuga, D. Puerto, Y. Fuentes-Edfuf, J. Solis, and J. Siegel, *ACS Photonics* **3**(10), 1961 (2016).
- <sup>21</sup>J. M. Liu, *Opt. Lett.* **7**(5), 196 (1982).
- <sup>22</sup>J. Bonse, K. W. Brzezinka, and A. J. Meixner, *Appl. Surf. Sci.* **221**(1–4), 215 (2004).
- <sup>23</sup>J. Bonse, *Appl. Phys. A* **84**(1), 63 (2006).
- <sup>24</sup>J. Bonse, G. Bachelier, J. Siegel, and J. Solis, *Phys. Rev. B* **74**(13), 134106 (2006).
- <sup>25</sup>The optical constants of crystalline Si ( $n = 4.574$ ,  $k = 0.079$  at  $\lambda = 460 \text{ nm}$  and  $n = 3.682$ ,  $0.006$  at  $\lambda = 800 \text{ nm}$ ) were taken from G. E. Jellison, “Optical functions of silicon determined by two-channel polarization modulation ellipsometry,” *Opt. Mater.* **1**(1), 41–47 (1992), whereas those of amorphous Si ( $n = 5.090$ ,  $k = 1.173$  at  $\lambda = 460 \text{ nm}$ ,  $n = 4.120$ ,  $k = 0.022$  at  $\lambda = 800 \text{ nm}$ ), obtained on samples grown by CVD, were taken from S. Adachi, *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors* (Springer US, 1999).
- <sup>26</sup>G. E. Jellison, Jr. and D. H. Lowndes, *Appl. Phys. Lett.* **51**(5), 352 (1987).
- <sup>27</sup>M. C. Downer, R. L. Fork, and C. V. Shank, *J. Opt. Soc. Am. B* **2**(4), 595 (1985).
- <sup>28</sup>K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, A. Cavalleri, D. von der Linde, A. Oparin, J. Meyer-ter-Vehn, and S. I. Anisimov, *Phys. Rev. Lett.* **81**(1), 224 (1998).
- <sup>29</sup>P. Kuhler, D. Puerto, M. Mosbacher, P. Leiderer, F. J. Garcia de Abajo, J. Siegel, and J. Solis, *Beilstein J. Nanotechnol.* **4**, 501 (2013).
- <sup>30</sup>J. Siegel, J. Solis, and C. N. Afonso, *J. Appl. Phys.* **84**(10), 5531 (1998).
- <sup>31</sup>T. Morishita, *Phys. Rev. Lett.* **93**(5), 055503 (2004).
- <sup>32</sup>G. D. Tsibidis, M. Barberoglou, P. A. Loukakos, E. Stratakis, and C. Fotakis, *Phys. Rev. B* **86**(11), 115316 (2012).





### 5.1 RESUMEN

Se han fabricado en silicio estructuras periódicas formadas por franjas amorfo-cristalinas utilizando pulsos láser de femtosegundos (800 nm de longitud de onda y 120 fs de duración). El mecanismo de formación se basa en la interferencia del haz láser incidente con una onda electromagnética en superficie, generada por la dispersión del haz de irradiación en la superficie. De este modo se crean máximos de interferencia en los que se causa fusión local del material, como se ha demostrado mediante microscopía con resolución de femtosegundos. Explotando esta estrategia es posible escribir líneas de franjas de silicio amorfo con elevada homogeneidad. Se han caracterizado en detalle las franjas mediante microscopía óptica y modelado de las propiedades ópticas, gracias a lo cual se ha determinado la forma tridimensional de las mismas. Mediante espectroscopía micro-Raman se ha comprobado que el espacio entre las franjas amorfas continúa siendo silicio en fase cristalina. Se ha constatado que el periodo de las franjas puede controlarse en un rango entre 410 nm y 13  $\mu\text{m}$  cambiando el ángulo de incidencia y seleccionando el sentido de barrido sobre la muestra. Se demuestra que puede controlarse la dimensión lateral, el ancho, la depresión en superficie y el contraste óptico de las franjas mediante el número de pulsos, el tamaño espacial del haz y la fluencia del mismo. Con ello, pueden fabricarse redes de difracción muy homogéneas compuestas por franjas amorfas extendidas sobre superficies macroscópicas. Se espera que las técnicas de fabricación aquí presentadas tengan aplicación en campos como la óptica, la nanoelectrónica y la mecatrónica. Asimismo, se espera que la estrategia de procesado que se ha desarrollado pueda ser extrapolable a otros materiales, especialmente semiconductores.

### 5.2 RESULTADOS

Tal como indicamos en el capítulo anterior, el silicio es un material fundamental para la industria electrónica por sus propiedades físicas. Estas propiedades son diferentes según el silicio se encuentre en fase amorfa o cristalina.[\[Bro70\]](#) La escritura directa por láser es una técnica ampliamente utilizada en la industria para fabricar patrones superficiales sujetos a numerosas aplicaciones. No obstante, esta técnica está limitada por la resolución espacial accesible con los métodos ópticos convencionales y por el tiempo necesario para procesar áreas grandes.

Una alternativa a la escritura directa con láser es procesar el material de tal manera que se aprovechen los mecanismos de auto-organización que conducen a la formación de LIPSS (*Laser Induced Periodic Surface Structures*, ver sección 2.4).

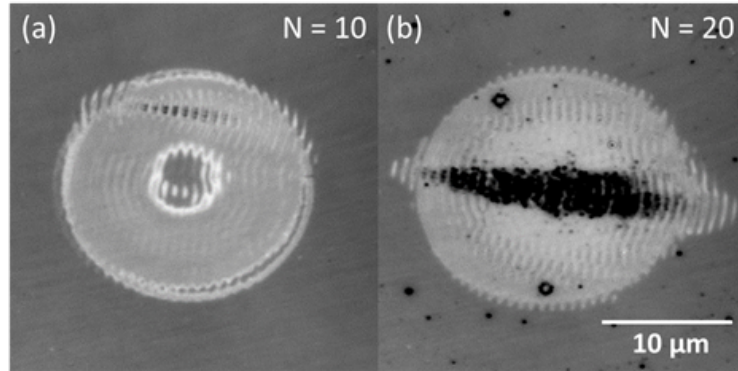


Figura 5.1: Imagen de microscopía óptica de LIPSS producidos en la superficie del silicio mediante irradiación estática con (a)  $N = 10$  y (b)  $N = 20$  pulsos láser a incidencia normal ( $\theta = 0^\circ$ ) y  $F = 270 \text{ mJ/cm}^2$ . IMAGEN EN [ARTÍCULO](#).

Los LIPSS más comunes se fabrican en régimen ablativo, es decir, bajo una fluencia láser suficientemente alta como para inducir ablación en los máximos del patrón de intensidad. En contraste, en el presente capítulo trabajamos en régimen subablativo, produciendo franjas periódicas que alternan silicio en fase amorfa y silicio en fase cristalina, conocidos como LIPSS amorfo-cristalinos (ac-LIPSS).[\[Pue16\]](#)

Los resultados del Cap. 4 se basan principalmente en el uso de irradiaciones estáticas: series de irradiaciones sobre un mismo punto de la muestra. En los experimentos se puede observar la formación de LIPSS amorfo-cristalinos al aumentar la fluencia y el número de pulsos (*cfr.* Fig. 5.1). Adicionalmente, durante irradiaciones realizadas bajo condiciones dinámicas se lograron propagar LIPSS de forma coherente (*cfr.* Fig. 4.6(i)). Ello permite procesar áreas de mayor dimensión obteniendo nanoestructuras que recubran toda la superficie de interés y es sobre lo que se centra el estudio del presente capítulo.

Se ha logrado inducir un régimen de propagación homogéneo de los LIPSS en una dimensión con una fluencia de  $190 \text{ mJ/cm}^2$  y con una velocidad de barrido de  $v = 200 \text{ μm/s}$ , tal como se aprecia en la imagen de microscopía óptica de la Fig. 5.2(a). El periodo medido experimentalmente de estas estructuras es  $\Lambda_{\text{exp}} = 790 \pm 30 \text{ nm}$  y muy homogéneo (ver la FFT insertada en la imagen). Este valor se encuentra próximo al periodo teórico  $\Lambda_{\text{th}} = 800 \text{ nm}$ , evaluado mediante el modelo de *dispersión* (*cfr.* Subsec. 2.4.2) cuando  $\lambda = 800 \text{ nm}$  y  $\theta = 0^\circ$ . Las Figs. 5.2(b-d) son un estudio para la reconstrucción tridimensional de la sección transversal de una franja amorfa. Primero, a partir de la Fig. 5.2(b), estimamos el espesor de la capa amorfa utilizando el

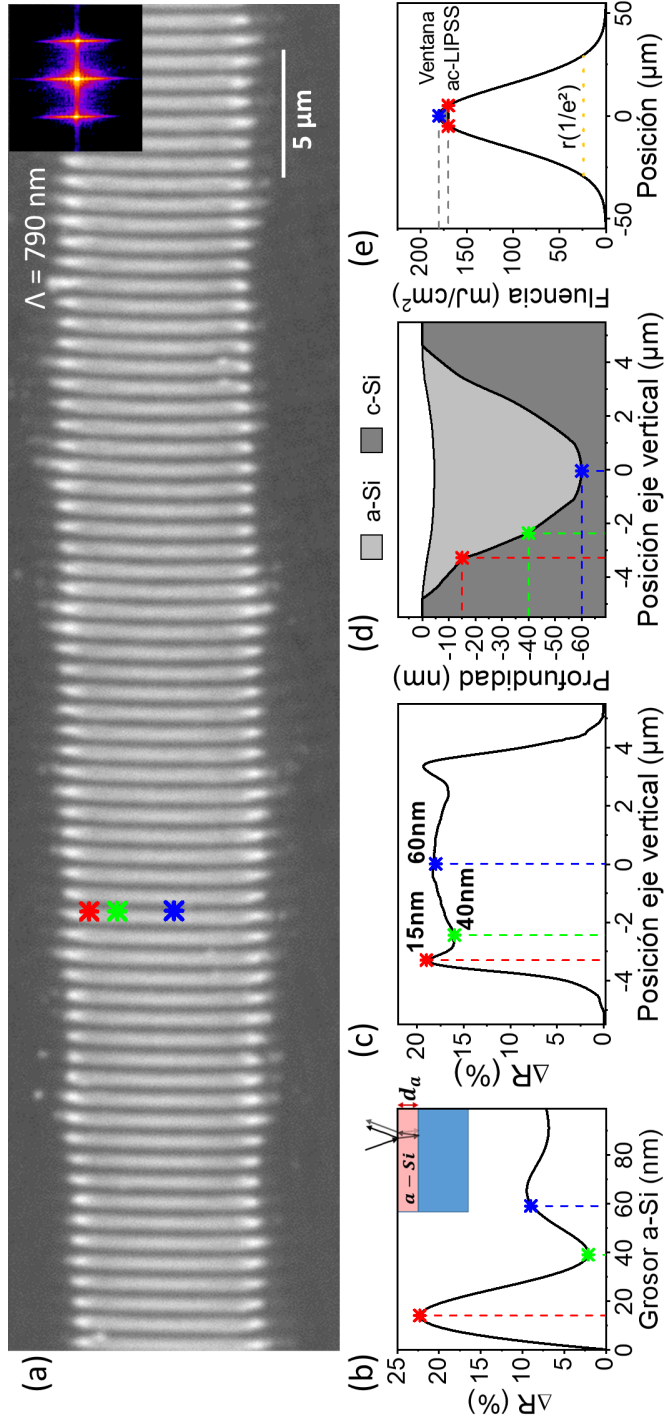


Figura 5.2: (a) Imagen de microscopía óptica de franjas amorfo-cristalinas extendidas en Si después de irradiar la muestra con una fluencia de  $F = 190 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  a incidencia normal con una velocidad constante de  $v = 200 \mu\text{m}/\text{s}$ . El recuadro insertado es la transformada de Fourier bidimensional de (a). El primer orden se corresponde con el valor del periodo  $\Lambda$  indicado. (b) Cambio de reflectividad calculado en función del grosor de la capa amorfa superficial tal como se indica en el recuadro insertado usando el modelo descrito en el texto. (c) Perfil experimental vertical del cambio de reflectividad en una franja de (a). (d) Reconstrucción de la sección transversal de una franja amorfa (zona sombreada). La curva superior indica la depresión de la superficie medida topográficamente. La curva inferior muestra el grosor de la capa amorfa, extraído de (b) y (c). En (e) se presenta la fluencia local. Los símbolos rojos marcan la fluencia local de la extensión de una franja amorfa. El símbolo azul representa la posición de la fluencia pico. La línea punteada en naranja representa el tamaño del haz ( $1/e^2$ ).

mismo modelo multicapa del capítulo anterior.<sup>1</sup> La Fig. 5.2(c) muestra el perfil vertical de reflectividad de una franja amorfa. Asociando los puntos de inflexión (símbolos de color) de la Fig. 5.2(b) con las de la Fig. 5.2(c) hemos obtenido una reconstrucción espacial del espesor de la capa amorfa tal como se muestra en la Fig. 5.2(d). En la Fig. 5.2(e) se muestra un perfil de fluencia local (perfil de intensidad gaussiano) para producir estos LIPSS. El diámetro del haz (medido en  $1/e^2$  y representado por la línea punteada verde) contrasta con el tamaño vertical de las franjas (distancia entre los símbolos rojos). Con la ayuda de la fluencia local en los extremos de una franja (símbolos rojos), y a la fluencia pico (símbolo azul), podemos determinar la ventana de fluencia para fabricar los LIPSS amorfo-cristalinos mostrados en la Fig. 5.2(a). Esta ventana de fluencia, a este número de pulsos, es de tan solo  $\Delta F = 10 \text{ mJ/cm}^2$ .

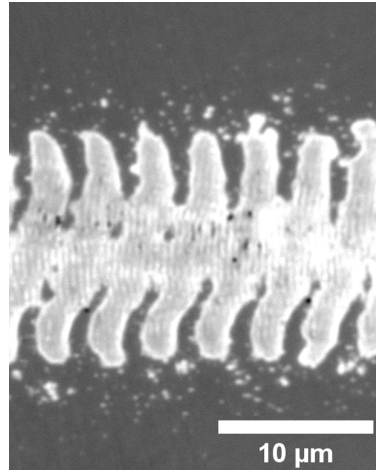


Figura 5.3: Imagen de microscopía óptica de LIPSS en la superficie del silicio.  $v_{\text{scan}} = 420 \text{ μm/s}$ ,  $N_{\text{eff}} = 14$ ,  $F = 340 \text{ mJ/cm}^2$ .

Recordemos que si la irradiación se hace con una incidencia oblicua con respecto a la normal de la muestra el modelo predice dos periodos, uno mayor ( $\Lambda^+$ ) y uno menor ( $\Lambda^-$ ), tal como introdujimos en la Subsec. 2.4.2:

$$\Lambda^\pm = \frac{\lambda}{(1 \mp \sin \theta)} \quad (5.1)$$

Ajustando los parámetros experimentales hemos logrado generar un régimen en el que se generan ambos periodos superpuestos. Se muestra un ejemplo en la Fig. 5.3. En la misma, se aprecia claramente un periodo mayor,  $\Lambda^+ \approx 3,53 \text{ μm}$ , y un periodo menor,  $\Lambda^- \approx 0,44 \text{ μm}$ .

Uno de los resultados más importantes derivados de esta tesis es el desarrollo de un método para inducir la formación de *solo* uno de ambos periodos (el mayor,  $\Lambda^+$ , o el menor,  $\Lambda^-$ ). Esto lo hemos

<sup>1</sup> Modelo multicapa basado en la teoría de Abèles.[Bono6]



logrado en silicio[Gar16] seleccionando el sentido de desplazamiento de la muestra (manteniendo la velocidad y la fluencia fijas). No ocurre así en metales, aunque el sentido del barrido con el haz también es un factor importante en la fabricación de LIPSS. Estos fenómenos en ambos materiales se pueden clasificar como *efecto pluma* (*quill writing*), un efecto que se manifiesta como un cambio en la modificación del material cuando se invierte el sentido del barrido del haz.[Kaz07] Más detalles en el Cap. 7.

La justificación de logremos fabricar un periodo u otro se ha ilustrado en la Fig 5.4(a). En esta figura se puede ver el patrón de interferencia de campo cercano y lejano en la nanoescala al incidir un láser sobre una esfera de sílice microscópica. Si escogemos un número efectivo de pulsos y una fluencia adecuada, al desplazar la muestra hacia uno u otro lado, forzaremos que solo una parte del patrón de dispersión (la *dispersión copropagante* o la *contrapropagante*) contribuya a la modulación de intensidad del haz incidente. En concreto, si movemos la muestra de derecha a izquierda, como se indica en la Fig 5.4(b), solo fabricaremos estructuras con el periodo grande. Por el contrario, si desplazamos la muestra de izquierda a derecha, como en la Fig 5.4(c), solo induciremos el periodo pequeño.

Al producir LIPSS irradiando a  $52^\circ$  de periodo mayor de las franjas es micrométrico. Esto ha permitido realizar un análisis de las zonas modificadas tanto mediante microscopía con resolución de femtosegundos como mediante espectroscopía micro-Raman. Cabe destacar, en contraste con el capítulo anterior, que la modulación del patrón de intensidad funde únicamente las zonas donde este es máximo. Por tanto, el espacio que separa las franjas es silicio en fase cristalina sin modificar. Por otra parte y gracias a la espectroscopía micro-Raman, constatamos que las franjas que sí se han fundido resolidifican en fase amorfa.

Junto a la selección del tipo de periodo fabricado ( $\Lambda^+$  o  $\Lambda^-$ ), se han establecido condiciones precisas para controlar el periodo, el espesor de silicio en fase amorfa, las dimensiones laterales y la depresión en superficie al fabricar este tipo de LIPSS. Además del sentido de desplazamiento de la muestra y del ángulo de incidencia, hemos comprobado que los parámetros más significativos son el número de pulsos, el diámetro espacial del haz al enfocararlo sobre la superficie de la muestra y su fluencia.

Terminamos el estudio con el desarrollo de un método para formar franjas arbitrariamente largas, de varios milímetros y una separación entre ellas de varios micrómetros. De este modo se ha logrado fabricar una red de difracción con LIPSS amorfo-cristalinos. Esto puede observarse en la Fig. 5.5(a). Esta imagen ha sido tomada bajo iluminación con luz blanca, en ella se aprecia una difracción eficiente y homogénea. En las Figs. 5.5(b-d) se muestra que las franjas fabricadas durante

*Este fenómeno de seleccionar solo uno de los dos periodos al invertir el sentido de barrido del haz contrasta con lo que veremos en el Cap. 7, donde invirtiendo el sentido de barrido se producen dos periodos  $\Lambda^+$  diferentes.*

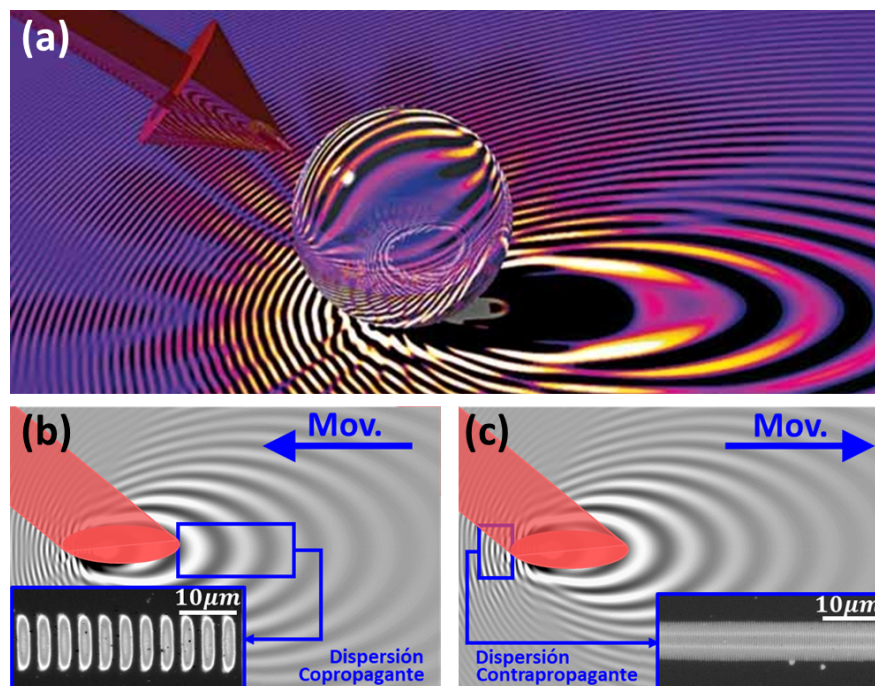


Figura 5.4: (a) Intensidad producida por la dispersión de una onda plana,  $\lambda = 800$  nm (flecha roja), incidiendo por la izquierda ( $\theta = 52^\circ$ ) sobre una esfera sílice de 4.82 mm de diámetro. IMAGEN REPRODUCIDA DE [Küh09]. Patrones de dispersión y su efecto al desplazar la muestra (b) de derecha a izquierda por *dispersión copropagante* o (c) de derecha a izquierda por *dispersión contrapropagante*. Las flechas indican el sentido del movimiento. Los recuadros azules, las zonas de influencia que fundirán el material. Los insertos son imágenes de microscopía óptica de la superficie del silicio fabricando el periodo grande (b) y el periodo pequeño (c) al irradiar con un ángulo de  $52^\circ$ .

cada barrido se conectan sin fronteras o interrupciones con las franjas creadas con anterioridad.

Recientemente, hemos llevado a cabo, en colaboración con el grupo de *Láminas delgadas y microelectrónica* de la Universidad Complutense de Madrid, medidas de conductividad en las direcciones longitudinal y transversal de las franjas mediante la técnica de medición a cuatro puntas o *método de Kelvin*. En la fotografía de un área con LIPSS amorfo-cristalinos que se muestra en la Fig. 5.5(e) se ven una serie de cuadrados pequeños de mayor reflectividad. Estos son los conectores donde se colocan las puntas para realizar las medidas. Las medidas de Intensidad-Voltaje se muestran en la Fig. 5.5(f). Según estos resultados, los LIPSS tienen una conductividad algo menor que la del sustrato. Las diferencias entre las medidas transversales y longitudinales son pequeñas pero indican que, para un voltaje fijo, la corriente resultante es más alta en la dirección longitudinal a las líneas, es decir, la resistividad es menor. Sin embargo, estos resultados no son del todo concluyentes y necesitan de comprobaciones adicionales.

El método de Kelvin es una técnica particularmente útil para medidas de resistencias pequeñas porque elimina las contribuciones de resistencia del cableado y de los potenciales de contacto.

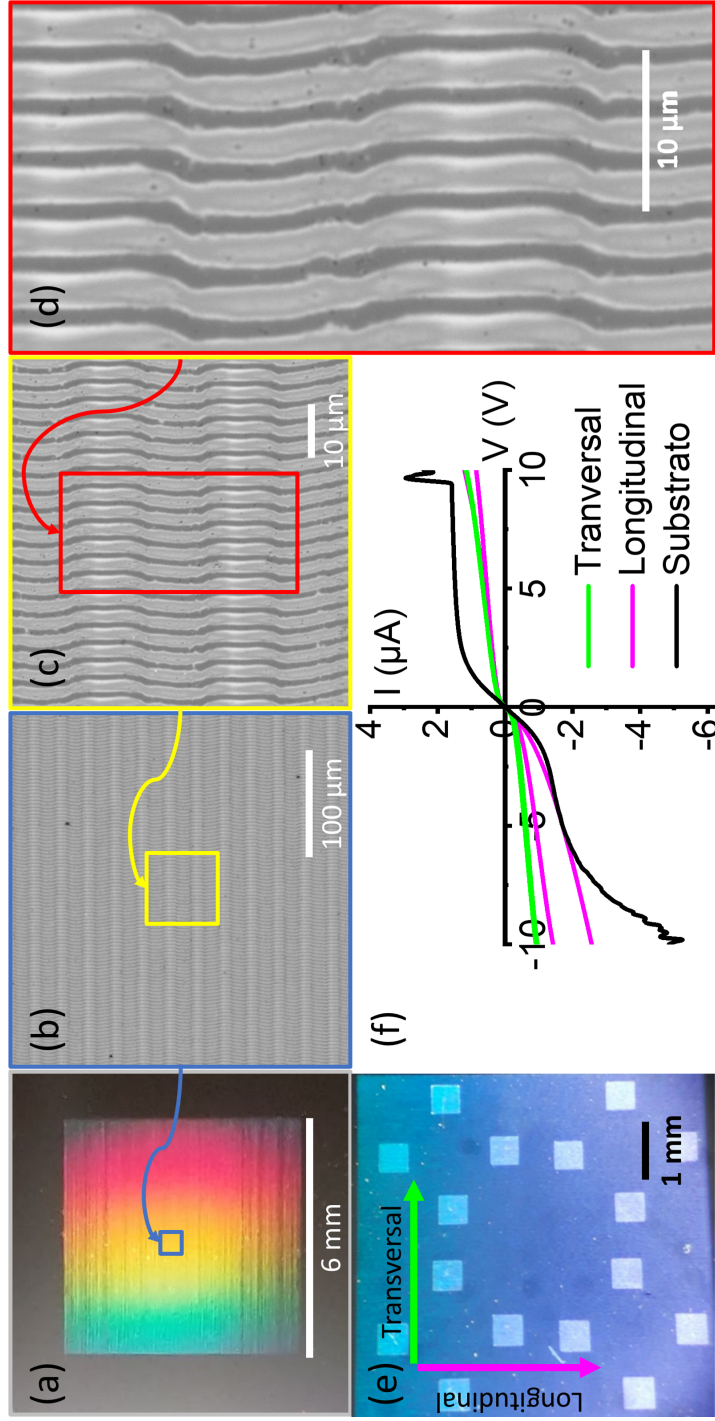


Figura 5.5: Red de difracción sobre un área grande ( $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ ) escrita mediante el barrido de la muestra en dos dimensiones. (a) Imagen tomada con la cámara de un teléfono móvil bajo iluminación oblicua con luz blanca en la que se aprecia una difracción eficiente y homogénea. (b-d) Imágenes ópticas grabadas con diferentes aumentos, M, bajo iluminación LED azul a incidencia normal. (b)  $M = 10\times$  (c)  $M = 50\times$  (d)  $M = 150\times$ . Las regiones sobre las que se ha realizado la magnificación se representan recuadradas. El proceso de escritura se hizo bajo una repetición de pulsos láser  $f = 250 \text{ Hz}$ ,  $F = 160 \text{ mJ/cm}^2$  bajo una velocidad constante de  $v = 2300 \mu\text{m/s}$  en dirección horizontal, con un paso discreto vertical de  $d_y = 13 \mu\text{m}$ . (e) Fotografía de un área irradiada sobre la que se han fabricado contactos (cuadrados más claros de la imagen) mediante fotolitografía. (f) Medidas eléctricas I-V longitudinales y transversales a los LIPSS.

Como conclusión, en el trabajo de este artículo hemos fabricado LIPSS amorfo-cristalinos en silicio usando irradiaciones con múltiples pulsos láser. La simplicidad y la alta flexibilidad de la estrategia de estructuración podrían encontrar aplicación en diferentes campos, como la óptica, la nanoelectrónica y la mecatrónica. Además, se espera que los métodos aquí explicados puedan ser reproducidos en otros materiales en los que sea posible inducir una transición de fase amorfo-cristalina mediante pulsos láser.

### 5.3 APORTACIÓN PERSONAL

Como en el anterior artículo, el doctorando ha realizado todos los experimentos y análisis de los resultados del artículo. Ha contribuido con la composición del texto del artículo y generado todas sus figuras. El doctorando ha desarrollado el software de control de microcontroladores utilizados para automatizar la fabricación de las estructuras presentadas.

# SCIENTIFIC REPORTS



Correction: Author Correction

OPEN

## Coherent scatter-controlled phase-change grating structures in silicon using femtosecond laser pulses

Yasser Fuentes-Edfuf<sup>1</sup>, Mario Garcia-Lechuga<sup>1</sup>, Daniel Puerto<sup>1</sup>, Camilo Florian<sup>1</sup>, Adianez Garcia-Leis<sup>2</sup>, Santiago Sanchez-Cortes<sup>2</sup>, Javier Solis<sup>1</sup> & Jan Siegel<sup>1</sup>

Received: 3 March 2017

Accepted: 5 June 2017

Published online: 04 July 2017

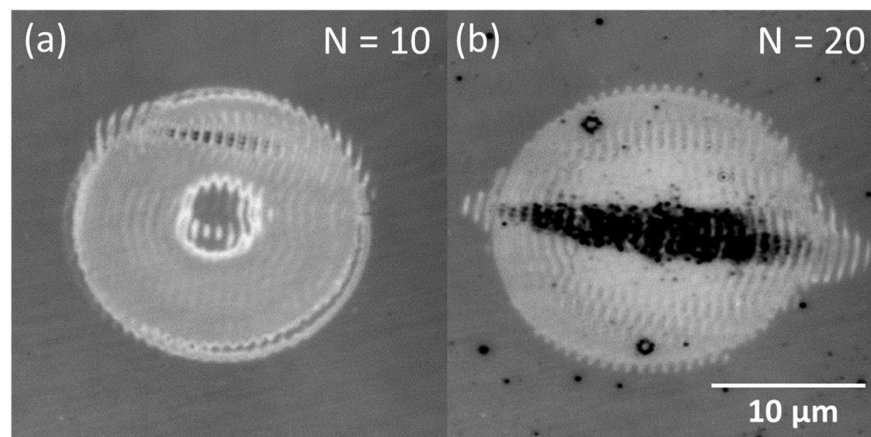
Periodic structures of alternating amorphous-crystalline fringes have been fabricated in silicon using repetitive femtosecond laser exposure (800 nm wavelength and 120 fs duration). The method is based on the interference of the incident laser light with far- and near-field scattered light, leading to local melting at the interference maxima, as demonstrated by femtosecond microscopy. Exploiting this strategy, lines of highly regular amorphous fringes can be written. The fringes have been characterized in detail using optical microscopy combined modelling, which enables a determination of the three-dimensional shape of individual fringes. 2D micro-Raman spectroscopy reveals that the space between amorphous fringes remains crystalline. We demonstrate that the fringe period can be tuned over a range of 410 nm – 13 µm by changing the angle of incidence and inverting the beam scan direction. Fine control over the lateral dimensions, thickness, surface depression and optical contrast of the fringes is obtained via adjustment of pulse number, fluence and spot size. Large-area, highly homogeneous gratings composed of amorphous fringes with micrometer width and millimeter length can readily be fabricated. The here presented fabrication technique is expected to have applications in the fields of optics, nanoelectronics, and mechatronics and should be applicable to other materials.

Direct writing of structures on material surfaces using focused laser beams is a powerful contact-less patterning technique that is widely employed in industry for numerous applications. One of the biggest advantages relies on the possibility to modify virtually any material in a fast and flexible way, starting from a digital design towards the fabricated structure, without the need of masks or master samples. However, there are some challenges concerning the spatial resolution and the processing time over large areas: excepting super-resolution approaches<sup>1</sup>, the diffraction limit of light imposes a fundamental barrier for the minimum achievable feature size. For instance, the use of shorter wavelengths (i.e. UV) and high numerical aperture optics becomes essential for modifying the material with nanometric spatial resolution. Under such conditions of tight focusing for writing each individual feature sequentially, processing times become prohibitively long when large areas need to be fabricated.

An alternative to laser direct-writing is a parallel laser patterning strategy that exploits self-organization processes triggered in the material, which allows the structuring of materials with high spatial resolution using weakly focused laser beams. Under certain conditions, the laser irradiation can trigger self-assembly processes at the material surface, which lead to the formation of so-called laser-induced periodic surface structures (LIPSS)<sup>2–10</sup>. The process is generally understood as caused by interference of the incident laser light with a surface wave scattered/coupled at surface roughness<sup>11</sup>. However, there is a vivid debate about the exact mechanism, whether it is dominated by surface plasmon polariton propagation or optical near- and far-field scattering<sup>12–15</sup>. Regardless of the physical origin, the periodic intensity modulation gradually evolves upon multiple pulse irradiation and an equivalent periodic surface modulation is finally imprinted in the material. While in most cases the process leads to local ablation or material reorganization, we reported recently a proof-of-principle of a fabrication process based on the local amorphization of crystalline silicon, leading to amorphous-crystalline LIPSS using laser fluences below the ablation threshold<sup>15,16</sup>. Employing laser beam scanning at different wavelengths it was shown that parallel amorphous fringes could be written by a proper adjustment of laser fluence, repetition rate and scan speed.

<sup>1</sup>Laser Processing Group, Instituto de Óptica, IO-CSIC, Serrano 121, 28006, Madrid, Spain. <sup>2</sup>Instituto de Estructura de la Materia, CSIC, Serrano 121, 28006, Madrid, Spain. Correspondence and requests for materials should be addressed to Y.F.-E. (email: [y.fuentes@io.cfm.csic.es](mailto:y.fuentes@io.cfm.csic.es)) or J.S. (email: [j.siegel@csic.es](mailto:j.siegel@csic.es))





**Figure 1.** Optical micrographs of the Si surface after irradiation with (a)  $N = 10$  and (b)  $N = 20$  horizontally polarized laser pulses at normal incidence ( $\theta = 0^\circ$ ) and  $F = 270 \text{ mJ/cm}^2$ .

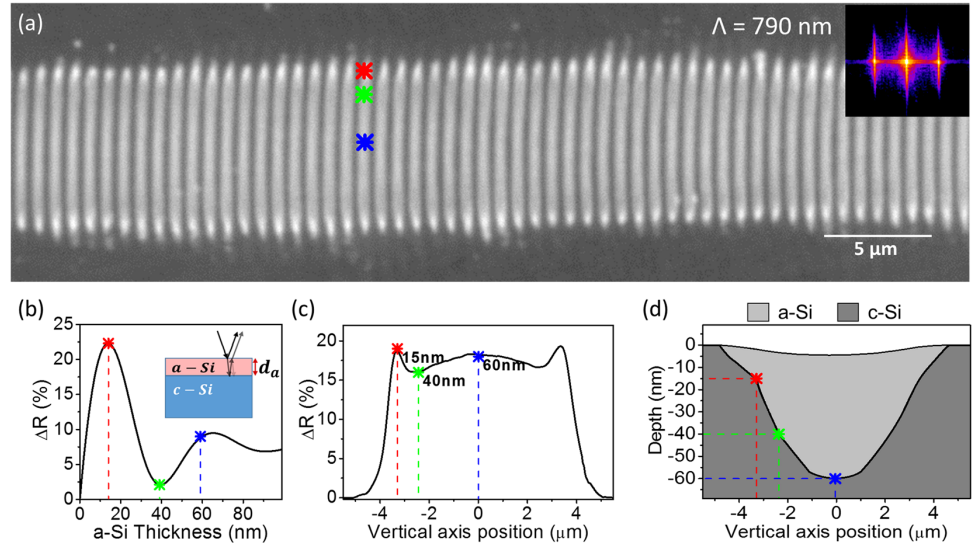
In the present work, we exploit the full potential of this fabrication technique by controlling systematically the laser irradiation conditions, demonstrating full control over their final properties such as fringe period, size, thickness, surface topography, lateral extension and optical contrast. Moreover, we provide a complete characterization of the structures, using optical microscopy, femtosecond microscopy, micro-Raman spectroscopy and scanning electron microscopy, which allows a 3D reconstruction of individual fringes and yields important insights on their formation process.

## Results and Discussion

**Structures fabricated at normal incidence ( $\theta = 0^\circ$ ).** Figure 1 shows optical microscopy images of the Si sample after exposure to a different number  $N$  of laser pulses at a constant fluence  $F = 270 \text{ mJ/cm}^2$ . For  $N = 10$  (c.f. Fig. 1(a)), an annular structure can be observed, featuring a ring of increased reflectivity and a central disk of similar reflectivity as the non-exposed region. The reflectivity increase within the annular region is consistent with surface amorphization as reported by Bonse<sup>17,18</sup>, since the absorption coefficient of the amorphous phase of Si at the illumination wavelength is known to be much higher than that of the crystalline phase<sup>19</sup>, leading to a reflectivity increase. Superimposed to this relatively large structure, parallel bright fringes can be appreciated, which are oriented vertical and thus perpendicular to the direction of the laser polarization. This is a characteristic of the so-called low spatial frequency (LSF) LIPSS. As the pulse number increases, a progressive darkening, indicative of surface ablation, is observed in the central region, extending beyond the amorphous region for  $N = 20$  (c.f. Fig. 1(b)). A similar behavior of amorphous fringe formation and transition to ablation has been reported upon irradiation with 370 fs, 1030 nm laser pulses, although in that case it was at lower  $N$ -values, leading to a better fringe homogeneity and alignment<sup>16</sup>. The non-circular shape of the ablation region is a consequence of the directional surface wave triggered at the fringe structures, which is more efficient along the direction of the laser polarization vector, leading to a horizontal enlargement of the ablated region<sup>20</sup>. Although SPPs can theoretically only be coupled and propagate at a dielectric/metal interface, laser-induced free-electron generation in semiconductors and dielectrics turns them transiently into a metal-like state, generating conditions for SPP propagation<sup>12</sup>. Yet, there is still a vivid debate about other mechanisms that contribute to the formation of LIPSS in semiconductors, amongst which optical near- and far-field scattering process have recently been identified<sup>14,15</sup>.

A powerful method to improve fringe homogeneity and alignment, as well as to extend fringes in 2D, is to scan the laser spot over the surface at a well-defined repetition rate and speed<sup>16</sup>. Figure 2(a) shows the best result for a structure written in Si while moving the sample, under similar conditions as those used in Fig. 1(a), although a considerable reduction of fluence ( $F = 190 \text{ mJ/cm}^2$ ) was necessary to prevent ablation. The well-defined periodicity of the structure can be appreciated in the fast Fourier transform performed on the micrograph, featuring a period  $\Lambda = 790 \pm 30 \text{ nm}$ . This value is close to the laser wavelength, consistent with conventional LSF-LIPSS structures in Si<sup>13</sup>. Figure 2(c) shows the reflectivity profile through a single fringe (drawn vertically across the structure shown in Fig. 2(a)). As demonstrated for single pulse irradiation of Si(111)<sup>17,18</sup>, the thickness of the amorphous surface layer formed can be estimated by modeling a multilayer system based on Abès theory using the optical constants of amorphous and crystalline silicon<sup>19</sup>. We have applied this approach to the determination of the thickness of a single amorphous fringe. The result of the calculation is shown in Fig. 2(b), representing the calculated reflectivity change as a function of thickness of the amorphous top layer. The oscillatory behavior of the curve is caused by interference of the light reflected at the two interfaces and the damping behavior is due to the elevated absorption coefficient of the amorphous phase.

Taking into account the relation between reflectivity and thickness of the amorphous layer shown in Fig. 2(b), the layer thickness at certain local positions of an individual fringe in Fig. 2(a) can be determined. Non-ambiguous reflectivity values correspond to the inflection points of the calculation (first maximum  $I_1$ , first



**Figure 2.** (a) Optical micrograph of extended amorphous-crystalline fringes in Si after irradiating the sample with horizontally polarized laser pulses at 100 Hz moving the sample at constant speed  $v = 200 \mu\text{m/s}$ , using  $F = 190 \text{ mJ/cm}^2$ . Inset: Two-dimensional Fourier transform of (a). The first order corresponds to the value of the period  $\Lambda$  indicated. (b) Calculated reflectivity change as a function of thickness of an amorphous top layer, as indicated in the inset and using the model described in the text. The inflection points of the curve are marked by star symbols. (c) Experimental vertical profiles of (c) the reflectivity change and (d) the surface topography (top curve in (d)) of a single fringe shown in (a). The lower curve in (d), indicating the thickness of the amorphous layer has been extracted from (b) and (c), effectively displaying the cross section of an amorphous fringe (shaded area).

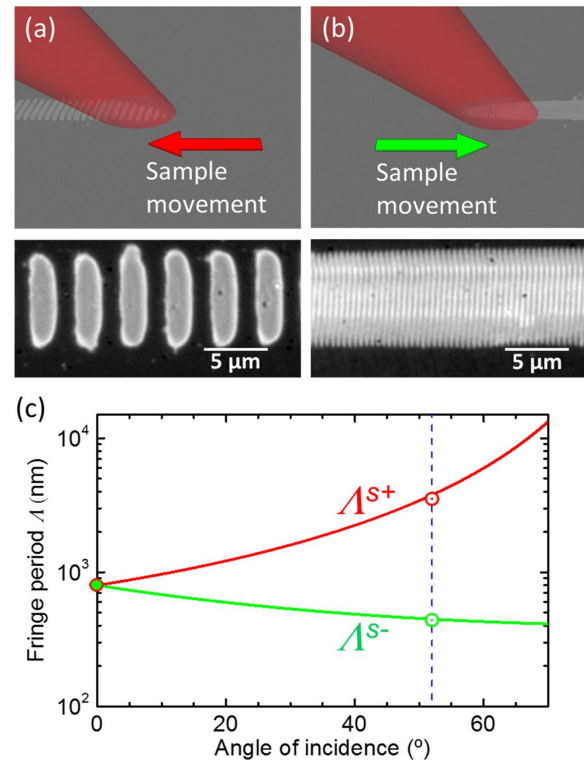
relative minimum  $I_2$ , second relative maximum  $I_3$ ) and correspond to the thickness values  $d_1 = 15 \text{ nm}$ ,  $d_2 = 40 \text{ nm}$  and  $d_3 = 60 \text{ nm}$ , which are included in Fig. 2(c).

Topography measurements have been performed on the structure shown in Fig. 2(a). From the extracted topography profile (included in Fig. 2(d)) a maximum surface depression of 5 nm can be observed. It has to be mentioned that we have multiplied the experimentally measured height value by a factor of two due to the fact that the optical profiler does not resolve individual fringes laterally (see experimental section) and therefore yields an average of fringe/no fringe. Combining the topography profile and the extracted thickness of the amorphous layer at different positions (c.f. Fig. 2(c)) it is straightforward to reconstruct the cross section of an amorphous fringe, as shown in Fig. 2(d).

**Structures fabricated at oblique incidence ( $\theta = 52^\circ$ ).** A simple way to change the period of LIPSS is to use oblique incidence upon irradiation. An angle dependence of LSF-LIPSS in static irradiation experiments has been first observed by Young *et al.*<sup>21</sup>, reporting two possible periods for p-polarized light, according to  $\Lambda^{s-} = \lambda/(1 + \sin \theta)$  and  $\Lambda^{s+} = \lambda/(1 - \sin \theta)$ , derived from a purely geometrical scattering model. Both periods were found to co-exist in the same area in form of a superposition of them. To the best of our knowledge, none of the studies by other groups reporting angle dependence of the period<sup>21–24</sup>, have presented a convincing strategy to preferentially select one or the other period. In our recent publication on the formation dynamics of amorphous-crystalline fringes, we report that preferential selection of the period to be imprinted is possible by a convenient choice of the scanning direction<sup>15</sup>. In the present paper, we explain this effect and identify and investigate the additional parameters that are important to control the physical dimensions of the fringe structures formed, thus obtaining full control over the period, width, length and thickness of the fringes.

Figure 3 illustrates how by inverting the direction of sample movement the imprinted period can be changed from  $\Lambda^{s+}$  to  $\Lambda^{s-}$ . Figure 3(a) shows a sketch for the case of a sample moving to the left and a laser beam incident at an angle  $\theta$  from the left. Consequently, the forward-scattered light and its interference with directly incident light on unexposed regions leads to “priming” the sample with period  $\Lambda^{s+}$ , which is then effectively imprinted upon sample movement. In the case of opposite sample movement (Fig. 3(b)) it is the backscattered light and its interference with direct light on unexposed regions that leads to “priming” and imprinting with period  $\Lambda^{s-}$ . The corresponding experimental results shown below each sketch correspond to identical writing parameters except for the sample movement direction. The experimentally obtained periods  $\Lambda^{s+,exp} = 3.53 \pm 0.20 \mu\text{m}$  and  $\Lambda^{s-,exp} = 440 \pm 20 \text{ nm}$  agree well with the values calculated from the simple scatter model for ( $\theta = 52^\circ$ )  $\Lambda^{s+,theo} = 3.78 \mu\text{m}$  and  $\Lambda^{s-,theo} = 447 \text{ nm}$ , as shown in Fig. 3(c).

This ability, to preferentially select the LIPSS period by a proper choice of scan direction, has enormous technological potential. As can be seen in Fig. 3(c), the range of periods that can be imprinted with a single laser wavelength ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ) is vast, covering  $\Lambda = 410 \text{ nm} - 13 \mu\text{m}$  for angles up to  $\theta = 70^\circ$ . By frequency doubling the



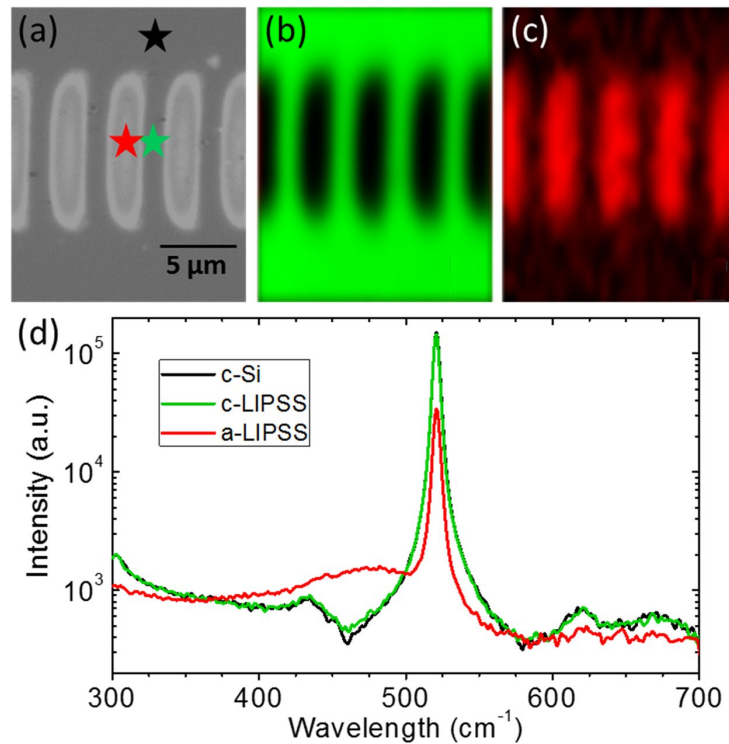
**Figure 3.** (a,b) Sketches of the strategies to preferentially write (a)  $\Lambda^{++}$  or (b)  $\Lambda^{+-}$  LIPSS based on selecting the scan direction accompanied by optical micrographs of the written structures. Experimental parameters:  $\theta = 52^\circ$ ,  $F = 145 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $v = 200 \mu\text{m/s}$  (c) Calculation of the fringe periods  $\Lambda^{++}$  and  $\Lambda^{+-}$  obtainable for a single laser wavelength ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ) as a function of angle of incidence. The symbols correspond to the experimental values obtained at  $\theta = 0^\circ$  and  $52^\circ$ .

output of the same laser system, a standard option in ultrafast laser sources, this range can be easily extended to shorter periods ( $\Lambda = 205 \text{ nm} - 6.5 \mu\text{m}$ ).

We have studied in more detail the fringes produced under oblique incidence. Micro-Raman spectroscopy is a suitable high-sensitivity technique to detect the presence of the amorphous phase in laser irradiated crystalline silicon, even if present only in form of a thin surface layer<sup>18</sup>. Yet, the short LIPSS period, close to the laser wavelength for normal incidence, poses a challenge to the spatial resolution of micro-Raman spectroscopy, which effectively averages over fringe and inter-fringe space<sup>16</sup>. Here, taking advantage of the fact that the fringe period can be increased by changing the angle of incidence, we have performed micro-Raman spectroscopy on a single  $\Lambda^{++}$  fringe, at the position indicated in Fig. 4(a). The resulting spectrum, shown in Fig. 4(d), features the presence of the broad band centered at  $473 \text{ cm}^{-1}$ , which is the fingerprint of amorphous silicon. We have also recorded spectra between two fringes and in an unexposed region, at the positions marked in Fig. 4(a). Both spectra are included in Fig. 4(d) and are almost identical, featuring only the characteristic strong peak of crystalline silicon, centered at  $520.5 \text{ cm}^{-1}$ , which allows the conclusion that the inter-fringe region remains crystalline. The fact that the spectrum in the fringe region still shows a strong contribution from c-Si is caused by the shallow thickness of the amorphous surface layer compared to the much larger depth of focus of the confocal Raman microscope, effectively collecting most Raman signal from the crystalline regions underneath the amorphous layer. Using modern Raman microscopes it is also possible to map entire regions, rather than performing single point studies. Figure 4(b,c) show Raman maps of the amplitude of the crystalline and amorphous peak of the region shown in Fig. 4(a). The images nicely confirm the amorphous nature of the fringes and the crystalline nature of the inter-fringe region.

As discussed in the previous section, the thickness of the amorphous layer can be determined by measuring the spatial reflectivity modulation upon illumination with monochromatic light, comparing it to the calculation obtained by a multilayer model<sup>17,18</sup>. Exploiting the larger width of the  $\Lambda^{++}$  fringes, we have tested this approach by using different illumination wavelengths, which should lead to a wavelength-dependent change of the modulation. Figure 5(a) shows optical micrographs of a single  $\Lambda^{++}$  fringe illuminated at 400 nm, 460 nm and 760 nm. It is immediately evident that the fringe appearance is strongly wavelength-dependent. In particular, the images recorded at short wavelengths (400 nm and 460 nm) feature contours of different grey levels inside the fringe, passing through maxima and minima. The relatively large fringe width allows resolving this oscillation, which corresponds to an increase of the thickness of the amorphous layer towards the fringe center. The corresponding





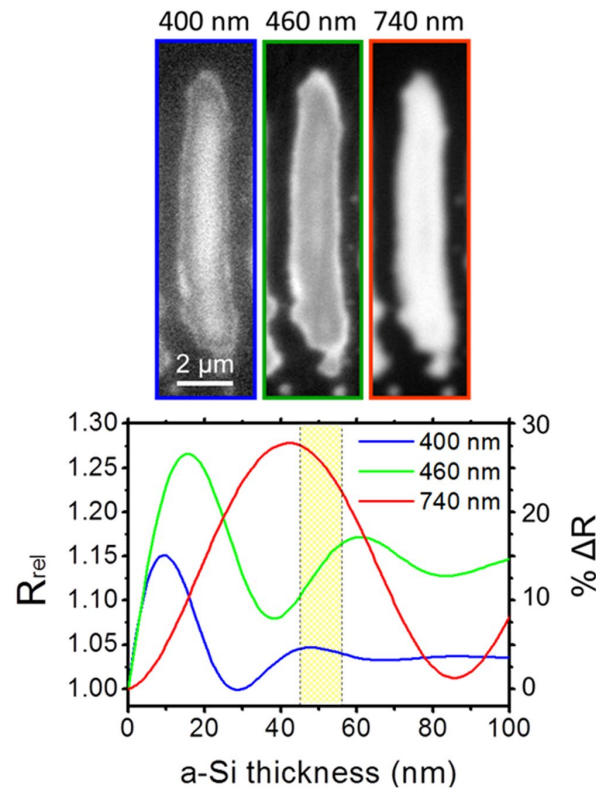
**Figure 4.** Raman spectroscopy of long-period amorphous fringes ( $A^+$  LIPSS). (a) Optical micrograph of the studied region. The symbols mark the positions at which the point measurements shown in (d) were performed. (b) Map of the signal amplitude of the Raman band of c-Si centered at  $520.5 \text{ cm}^{-1}$ . (c) Map of the signal amplitude of the Raman band of a-Si at  $473 \text{ cm}^{-1}$ . (d) Raman spectra recorded at the positions marked in (a).

calculations for these wavelengths are plotted in Fig. 5. In contrast, the image recorded at the longer wavelength (760 nm) does not show an oscillation but only a strong reflectivity increase. This is consistent with the corresponding calculation. By means of this approach, combing illumination at different wavelength and modelling it is possible to determine quite precisely the thickness profile of a single fringe, yielding a maximum thickness value in the fringe center of  $d = 51 \pm 5 \text{ nm}$ , as indicated in the plot in form of the shaded area.

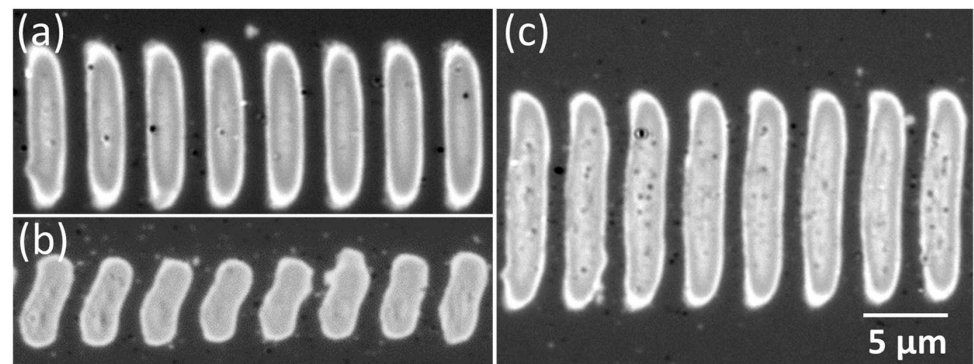
The in-plane aspect ratio of the fringes can be controlled by means of three parameters, namely laser spot size, fluence, and pulse number. The laser spot diameter has a direct effect, leading to a corresponding change in fringe length, maintaining width and period. This can be seen in Fig. 6(b), in which a spot size reduction by a factor  $C_{\text{spot}} = 2.7$  compared to the one used for Fig. 6(a) (by means of changing both, the focal length of the lens and beam diameter) leads to change in fringe length by a factor of  $C_{\text{length}} = 1.9$ . The fact that  $C_{\text{spot}} \neq C_{\text{length}}$  is caused by the dependence of the aspect ratio on the other two parameters, which are slightly different in (a) and (b). The influence of the laser fluence on fringe length can be seen in Fig. 6(c), obtained with exactly the same parameters as Fig. 6(a) but at slightly higher fluence (by only 1.3%, i.e.  $C_{\text{fluence}} = 1.013$ ). Yet, the resulting increase in fringe length is pronounced ( $C_{\text{length}} = 1.4$ ), illustrating the fact that the writing process is performed near threshold.

A study of the influence of the pulse number on the fringe length is relatively complex, as it requires a simultaneous compensation of the incident laser fluence in order to guarantee fringe formation but avoiding surface ablation, which would occur for elevated pulse numbers. We have used the definition used in ref. <sup>16</sup> to determine the effective pulse number per unit area for a given spot size and sample speed. To this end we use the vertical length of the optimum fringe structure formed for a given laser spot size (exploring laser fluence and scan speed for optimization) as criteria for defining an ‘effective vertical spot diameter’ ( $d_{\text{eff}}$ ) for each case. The values obtained are  $d_{\text{eff, small}} = 9.8 \mu\text{m}$  and  $d_{\text{eff, large}} = 17.4 \mu\text{m}$ , which are much smaller than the corresponding Gaussian spot diameters  $d_{y, \text{small}} = 22 \mu\text{m}$  and  $d_{y, \text{large}} = 59 \mu\text{m}$ . They represent a fluence threshold ( $F_{\text{amorph}}$ ) of around  $0.94 \times F_{\text{peak fluence}}$ . The effective pulse number has then been calculated as  $N_{\text{eff}} = d_{\text{eff}} \times 100 \text{ Hz} / v$ , with  $100 \text{ Hz}$  being the laser repetition rate and  $v$  the scan speed.

Figure 7(a) shows two lines of fringes written with different effective pulse numbers. In order to prevent ablation of the structure written at high pulse number, the fluence was lowered for that case. While the expected difference in the obtained fringe length can indeed be observed, more striking is the strong difference in fringe brightness, indicative of a different thickness of the amorphous layer of both fringe lines. Employing the calibration curve shown in Fig. 5 for the illumination wavelength used (460 nm) we have determined the thickness values and displayed in Fig. 7(b), which also shows the values of surface depression measured by an optical profiler. At low fluence and high pulse numbers a shallow thickness but considerable surface depression is obtained.

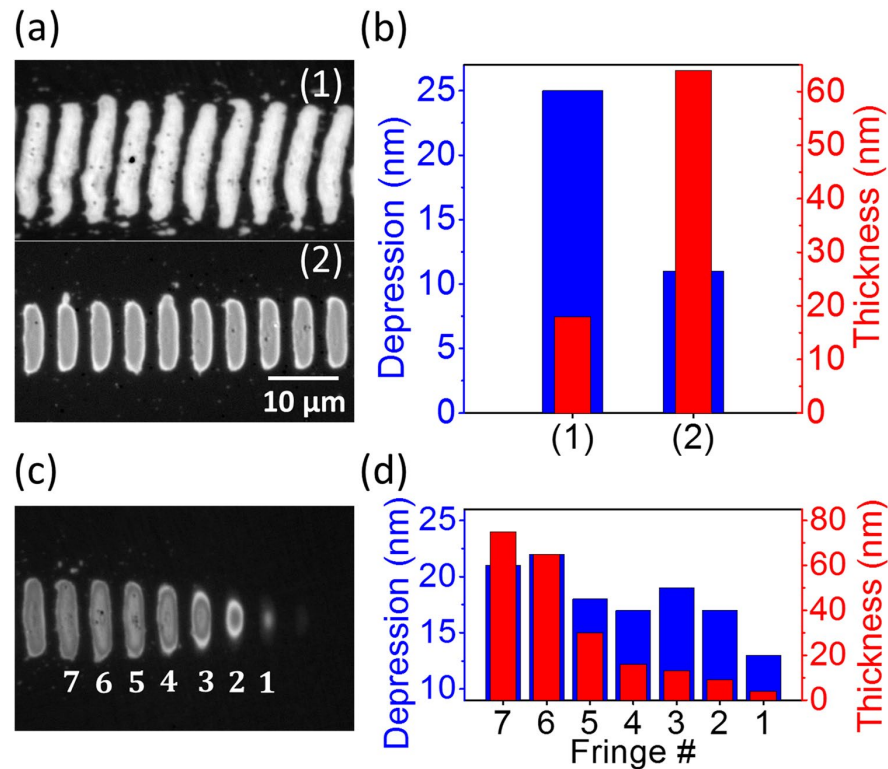


**Figure 5.** Optical study of a single long-period amorphous fringe ( $\Lambda^{+}$  LIPSS) for thickness determination. Top row: Optical micrographs of the same fringe recorded upon illumination at different light wavelengths (see labels). Bottom graph: Calculated reflectivity change as a function of thickness of an amorphous top layer for the three illumination wavelength employed, using the model described in the text. The shaded area corresponds to the interval for the maximum thickness, determined from a comparison of reflectivity data and calculation.



**Figure 6.** Optical micrographs of amorphous fringes with constant period  $\Lambda^{+}$  but different length, obtained by changing spot diameter  $d$  and laser fluence  $F$ . (a)  $d_s = 59 \mu\text{m}$ ,  $F = 146 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $v = 360 \mu\text{m/s}$  (b)  $d_s = 22 \mu\text{m}$ ,  $F = 190 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $v = 100 \mu\text{m/s}$  (c)  $d_s = 59 \mu\text{m}$ ,  $F = 148 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $v = 360 \mu\text{m/s}$ .

The opposite behavior is observed at higher fluence and lower pulse numbers. Two conclusions can be drawn at this point: First, an elevated fluence favors the formation of a thick amorphous layer as it leads to deep melting. Second, high pulse numbers lead to an increased surface depression, most likely due to progressive evaporation, as reported by Tsibidis *et al.*<sup>25</sup>. It has to be taken into account that the energy deposition increases with pulse number since the progressively growing amorphous layer enhances absorption, leading to high temperatures and surface evaporation.



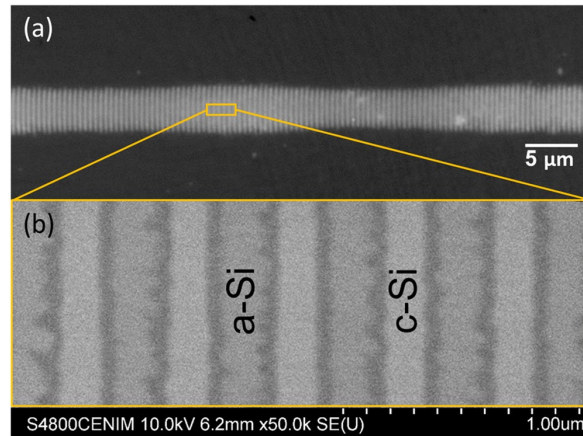
**Figure 7.** (a) Optical micrograph of two lines of  $A^+$  fringes written with different effective pulse numbers  $N_{eff}$ . For high  $N_{eff}$  values the fluence was reduced to prevent ablation. (1)  $N_{eff} = 158$ ,  $F = 120 \text{ mJ/cm}^2$ , (2)  $N_{eff} = 55$ ,  $F = 140 \text{ mJ/cm}^2$ . (b) Representation of the surface depression and thickness of the fringes shown in (a). (c) End of a line of fringes written. The effect of progressive fringe length shrinking is caused by closing the laser shutter, while the sample was moving from right to left. (d) Representation of the surface depression and thickness of the fringes shown in (c).

Interesting information about the influence of the pulse number and local fluence can be obtained from an experiment in which the shutter of the laser is closed during the LIPSS writing process while moving the sample. The effect on the structure is, as shown in Fig. 7(c), that the end of the line of fringes narrows down in the vertical dimension before the fringes disappear. The underlying reason is that fringe 1 (see labels in Fig. 7(c)) has been exposed to fewer pulses than fringe 7 that has already traversed the center of the focal region. For the parameters used (100 Hz repetition rate and 0.2 mm/s speed) and assuming an instantaneous shutter closure, fringe 1 has received 14 pulses less than fringe 7. This experiment allows therefore to study in detail the influence of the pulse number by analyzing each fringe individually. From Fig. 7(d) can be concluded that a progressive decrease in surface depression and thickness of the amorphous layer occurs from fringe 7 down to fringe 1, demonstrating the fine control that can be exerted on both features by adjusting the pulse number.

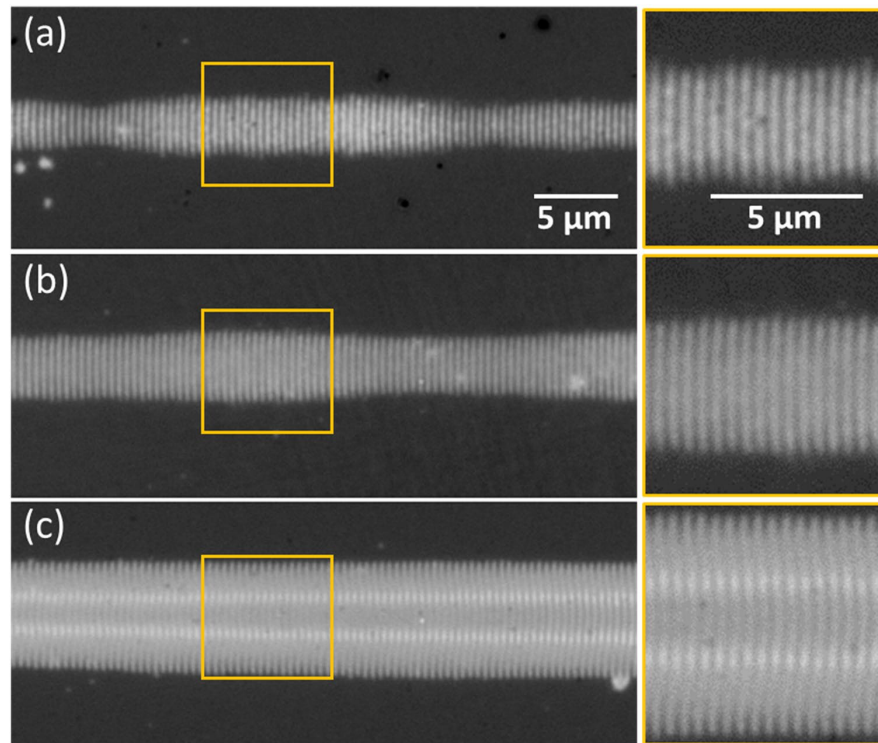
The second fringe type,  $A^-$  LIPSS produced upon inversion of the scan direction, have also been studied in more detail. Figure 8(a) shows a typical line of fringes produced, featuring a very short period  $\Lambda = 440 \pm 20 \text{ nm}$ , which is barely resolvable with optical microscopy. The slight modulation in the envelope of the fringe length is probably caused by slight fluctuations in laser intensity, which have a strong impact when working near the amorphization threshold.

Inspection with a scanning electron microscope provides higher resolution images, as shown in Fig. 8(b). Using secondary electron detection, contrast between the amorphous and crystalline phase can be observed despite the shallow thickness of the amorphous layer compared to the considerable penetration depth of electrons. Yet, the contrast is different and should not be compared to the one found in the optical micrographs. The higher spatial resolution of the SEM image allows resolving the sharpness of the boundary between crystalline and amorphous regions. The boundary is very sharp, which is consistent with the formation process based on melting above a threshold. The image also reveals that fringes are not interconnected, despite the short period. This finding is important as it demonstrates that the fringe period can still be further downscaled (e.g. using larger angles or shorter wavelengths, as illustrated in Fig. 3(c)).

Like for long-period fringes, we have studied the influence of the effective pulse number also on the formation of  $A^-$  LIPSS. Figure 9 shows three lines written under the same conditions, except scan velocity, which determines the effective pulse number. A considerable increase in linewidth (almost factor two) is observed when increasing from  $N_{eff} = 33$  (Fig. 9(a)) to  $N_{eff} = 42$  (Fig. 9(c)). Moreover, the reflectivity along the vertical dimension



**Figure 8.** Line of short-period amorphous fringes ( $\Lambda^s$ -LIPSS) written at  $F = 180 \text{ mJ/cm}^2$  and  $320 \mu\text{m/s}$ . (a) Optical micrograph. The rectangle marks the region shown in (b). (b) SEM image. The amorphous and crystalline regions are marked by “a-Si” and “c-Si”, respectively.

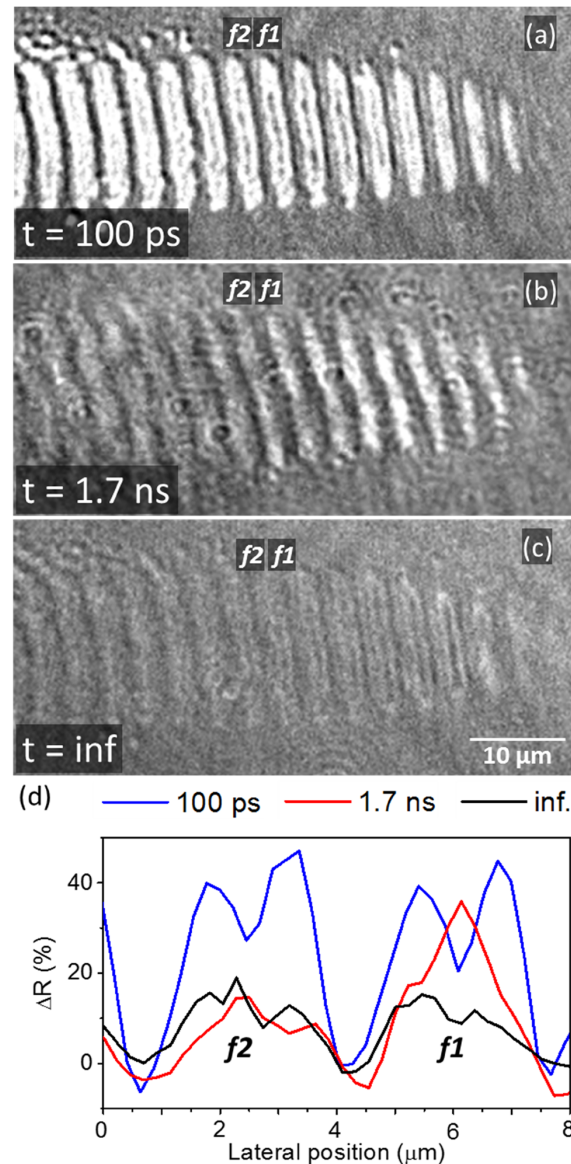


**Figure 9.** Optical micrographs of lines of short-period amorphous fringes ( $\Lambda^s$ -LIPSS) written at constant fluence ( $F = 180 \text{ mJ/cm}^2$ ) but different scanning speeds (a)  $v = 320 \mu\text{m/s}$ ,  $N_{\text{eff}} = 33$  (b)  $v = 300 \mu\text{m/s}$ ,  $N_{\text{eff}} = 35$  (c)  $v = 250 \mu\text{m/s}$ ,  $N_{\text{eff}} = 42$ .

of the fringes, which is initially constant, shows a modulation that indicates a change in thickness of the amorphous layer (see the central part in Fig. 9(c)).

**Formation mechanism of fringe structures.** A detailed study about the complete formation dynamics of fringe structures can be found in our recent work<sup>15</sup>. In the present work, we want to focus on a different aspect and illustrate it with new experimental data. We have used the moving-spot modality of fs microscopy<sup>15</sup>, based on recording time-resolved images while the sample is translated using a step size equal to the fringe period. Laser irradiation was performed at  $\theta = 52^\circ$  and illumination with a fs probe pulse at  $\theta = 0^\circ$  (c.f. Section



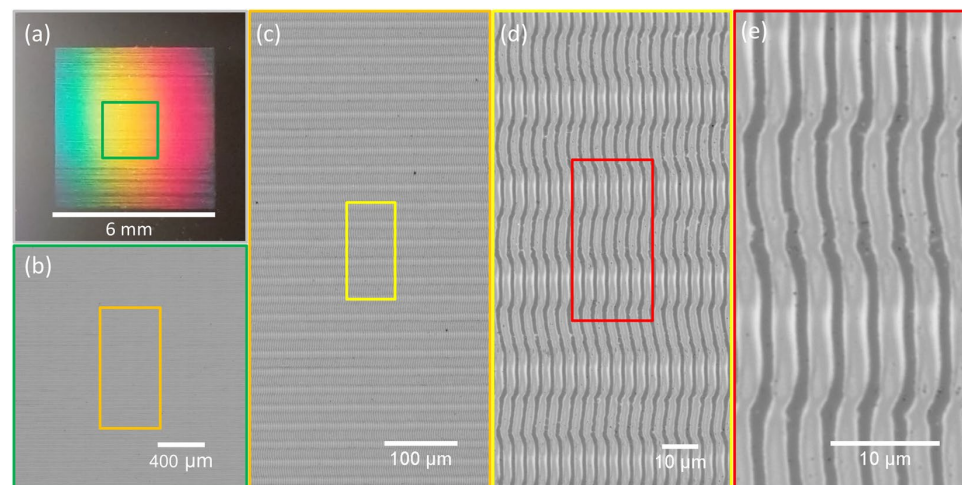


**Figure 10.** (a–c) Time-resolved optical micrographs of  $A^{++}$  fringe structures being written upon irradiation of a moving Si sample (towards the left) with fs laser pulses at oblique incidence ( $\theta = 52^\circ$ ). The delay times are indicated in the figures and  $t = \text{inf.}$  refers to a delay of several seconds. (d) Horizontal profiles through the fringes  $f1$  and  $f2$  indicated in (a–c), quantifying the relative reflectivity change  $\Delta R$ .

“Methods”). Figure 10(a) shows fringes near the writing front at a delay  $t = 100 \text{ ps}$  after the arrival of a pump pulse. It can be seen that the fringes show the characteristic high reflectivity of liquid Si, well above that of the fringes in (c) several seconds after, which corresponds to amorphous Si. At longer delays (Fig. 10(b),  $t = 1.7 \text{ ns}$ ) the reflectivity decreases in the left part of the image, indicating solidification into the amorphous phase. In the right part, exposed to the peak fluence of the laser pulse, the reflectivity remains rather high. The corresponding profiles shown in Fig. 10(d) reveal the transition region in which fringe 1 ( $f1$ ) is still in the liquid phase at  $t = 1.7 \text{ ns}$  whereas fringe 2 ( $f2$ ) has already solidified, featuring the same reflectivity level as the fringe at  $t = \text{inf.}$

An important conclusion that can be drawn from this data is that the formation of amorphous-crystalline LIPSS upon irradiation of a moving sample involves *melting only certain regions*, specifically those which eventually end up amorphous. Melting is not induced in the regions between amorphous fringes.

**High quality large-area gratings.** From an application point of view, it is vital to develop efficient strategies for fabricating large-area gratings in Si. Several works report on the fabrication of extended areas of ablation-based LIPSS in silicon, both for low-spatial-frequency<sup>26</sup> and high-spatial-frequency<sup>27</sup> LIPSS. A recent attempt to fabricate



**Figure 11.** Large area grating ( $6 \times 6$  mm) written by scanning the sample in two dimensions. (a) Image recorded with a smartphone camera upon angled illumination with white light, illustrating the efficient and homogeneous diffraction. (b–e) Optical micrographs recorded with different magnifications  $M$  upon illumination with a blue LED at normal incidence. (b)  $M = 2.5\times$  (c)  $M = 10\times$  (d)  $M = 50\times$  (e)  $M = 150\times$ . The regions over which was zoomed in for each magnification are marked by rectangles. The writing process was performed at a laser repetition rate  $f = 250$  Hz,  $F = 160$  mJ/cm<sup>2</sup> and the sample was scanned continuously at  $v = 2300$  μm/s along the horizontal direction, with a discrete vertical line separation  $d = 13$  μm.

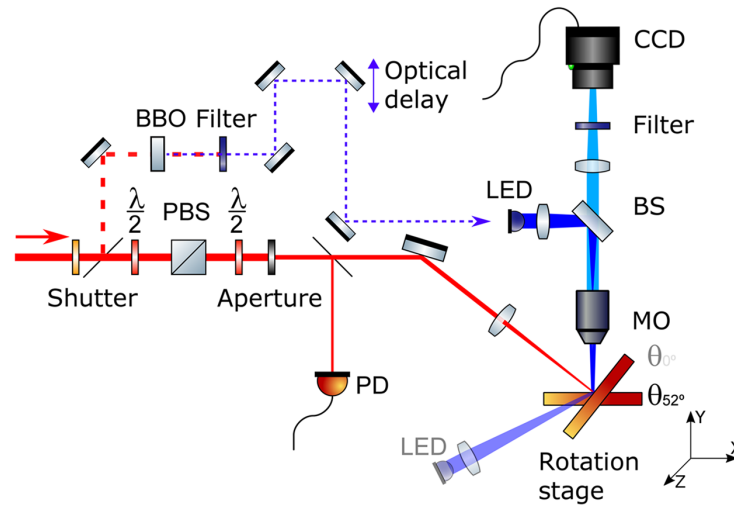
extended gratings of amorphous fringes using a Galvo-scanner system at normal incidence only provided just moderate results<sup>16</sup>. In that case, the connection between fringes of adjacent line scans was compromised by the resolution of the scan head and notably affected the quality of the grating structures produced, featuring signs of ablation. Here, we have performed sample scanning to overcome this limitation. Moreover, in order to demonstrate that this approach is compatible also with the tuneability of the grating period via angled incidence, we have written a large area grating of  $\Lambda^{s+}$  fringes at  $\theta = 52^\circ$ . Figure 11 shows the resulting  $6 \times 6$  mm<sup>2</sup> grating. An indication of the high quality is its performance in diffraction upon illumination with white light, featuring homogeneously distributed rainbow colors without distortion. Upon inspection under an optical microscope with illumination at 460 nm, the spatial homogeneity over large areas is best appreciated at low magnifications ( $2.5\times$ ), whereas individual fringes and their connections are best appreciated at higher magnifications. Astonishingly, the continuous extension of the fringes of adjacent horizontal line scans occurs over the entire scan field, leading to single fringes which are 6 mm long, without interruption. The alternating slight shift and bending of fringes at the scan line transition is caused by the scan strategy employed, in which odd scan line numbers were written first, followed by the writing of all even line numbers.

## Conclusions

In this paper, we have fabricated amorphous-crystalline LIPSS in crystalline Si using irradiation with multiple femtosecond laser pulses. Upon static irradiation, the interference of incident laser light with a scattered or propagated surface wave leads to the formation of LIPSS with only moderate regularity. Upon moving the beam over the sample surface, these structures become highly periodic. Micro-Raman spectroscopy and fs microscopy studies demonstrate that these fringe structures are formed upon local melting and rapid solidification into the amorphous phase. Topography studies show that the formation process does not involve surface ablation but minor evaporation, which increases as a function of pulse number. The local thickness of the amorphous layer of a single fringe can be determined by means of an analysis of the reflectivity, which allows the determination of the fringe cross section. We demonstrate that the optical properties, thickness, surface depression and lateral dimensions of the fringes can be controlled by adjusting experimental parameters. Moreover, the period can be controlled by changing the angle of incidence and inverting the scan direction, covering a range of  $\Lambda = 410$  nm –  $13$  μm by angle tuning up to  $\theta = 70^\circ$  for a single laser wavelength. The experimentally obtained period matches well a surface scattering model, without the need to involve surface plasmon polaritons. We show that extremely homogeneous, large-area gratings can be fabricated, featuring continuously extended fringes with a width of micrometers and a length of several millimeters. The simplicity and high flexibility of this structuring strategy should find applications in numerous fields, including optics, nanoelectronics, and mechatronics. Moreover, it is expected to work with materials other than silicon, in which a phase transition can be triggered by laser pulses.

## Methods

The experimental configuration is schematically shown in Fig. 12. The laser system used for irradiation is a Ti:sapphire femtosecond amplifier providing pulses of 120 fs FWHM (Full Width at Half Maximum) at 800 nm central wavelength with a repetition rate of 100 Hz. A mechanical shutter enables the selection of single pulses or pulse bursts. The pulse energy is adjusted by a combination of a half-waveplate and a polarizing beam splitter



**Figure 12.** Experimental setup for laser fabrication and *in-situ* characterization of amorphous-crystalline structures in Si including *in-situ* monitoring. BS beamsplitter, MO microscope objective, PD photodiode, PBS polarizing beamsplitter, BBO frequency doubling crystal. The dashed-line optical path corresponds to fs-pulsed probe illumination, alternative to the CW LED illumination for visualization.

cube. A second half-waveplate is used to set the polarization of the pulse to p-polarized at the sample plane. The beam passes through a beam shaping circular aperture with a diameter  $\phi$  before being focused by a lens with focal length  $f$  at the sample surface, at an angle of incidence  $\theta$ . The angle of laser incidence is defined with respect to the optical axis of the microscope. Irradiation experiments were performed at  $\theta = 52^\circ$  (sample surface normal to the microscope axis) and  $\theta = 0^\circ$  (sample surface normal to the laser beam axis). The spot size of the laser at the sample surface could be changed by using lenses with different focal lengths ( $f = 80 \text{ mm}$  or  $f = 150 \text{ mm}$ ) and/or using different diameters of the beam shaping circular aperture ( $\phi = 3.5 \text{ mm}$  or  $\phi = 5 \text{ mm}$ ). For all cases the intensity distribution is Gaussian ( $1/e^2$  – diameter  $d$  measured experimentally)<sup>28</sup>. For oblique incidence, the spot size was elliptic with the long axis  $d_x$  lying in the plane of incidence. The standard irradiation conditions employed in most cases were  $f = 150 \text{ mm}$  and  $\phi = 3.5 \text{ mm}$ , leading to a spot diameter of  $d_y = 59 \mu\text{m}$  and  $d_x = 103 \mu\text{m}$ .

The exposed region of the sample is monitored *in-situ* with an optical microscope, consisting of a microscope objective (MO,  $20\times$ ,  $N.A. = 0.42$ ), a tube lens, and a CCD camera, protected by a filter to block the pump light. Illumination was performed in reflection using LEDs (400 nm wavelength) at different positions according to the used angle of incidence, as illustrated in Fig. 12. For specific experiments at  $\theta = 52^\circ$ , fs-pulsed laser illumination was employed upon irradiation in order to study the dynamics of laser-induced melting and solidification. To this end, a fraction of the pump laser beam was split off, frequency-doubled in a BBO crystal to 400 nm and used to illuminate the sample at certain delay times after arrival of the pump pulse. The delay between pump and probe was controlled by means of a motorized optical delay line.

The sample was a commercial (100) oriented crystalline silicon wafer with p-doping (boron, resistivity 1–5  $\Omega \text{ cm}$ ). It was mounted on a rotation stage in order to select the irradiation angle  $\theta$  and on a motorized three-axis translation stage to position the sample or move it at a user-defined constant speed. After irradiation, the laser-exposed regions were characterized using a variety of techniques. Optical microscopy was performed employing a Nikon Eclipse Ti inverted microscope with a  $100\times$  dry objective lens ( $N.A. = 0.9$ ) and LED illumination at 460 nm (except for Fig. 5, where 400 nm and 760 nm were used as additional wavelengths), yielding a maximum lateral resolution  $R_{xy} < 300 \text{ nm}$ . The surface topography of the structures was measured with an optical profiler (Sensofar Plμ 2300) based on white light interference, using a  $50\times$  objective lens ( $N.A. = 0.55$ ). While this technique provides only a moderate lateral resolution ( $R_{xy} = 600 \text{ nm}$ ) the vertical resolution of the system is  $R_z \ll 1 \text{ nm}$ . The surface morphology of the structures was characterized using scanning electron microscopy (SEM, Hitachi S-4800). Micro-Raman spectroscopy was employed to investigate the structure and Raman mapping was applied to check the spatial distribution of both the amorphous and crystalline areas. To this end, a Renishaw InVia instrument was employed, using an excitation laser at 532 nm in order to obtain intense bands from both the amorphous and crystalline phase of Si. Single point spectra were obtained in backscattering configuration by using a laser power at the sample of 0.1 mW focused to a spot diameter of  $d = 1 \mu\text{m}$  and using an objective  $100\times$ ,  $N.A. = 0.85$ . Raman maps of  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$  were recorded by using the Stream-Line™ mode, providing 600 spectra in 10 min. for an overall laser power of  $25 \mu\text{W}$  extended over a line focus of  $1 \times 12 \mu\text{m}^2$ .

## References

1. Zheludev, N. I. What diffraction limit? *Nat. Mater.* **7**, 420–422 (2008).
2. Birnbaum, M. Semiconductor surface damage produced by ruby lasers. *J. Appl. Phys.* **36**, 3688–3689 (1965).
3. van Driel, H. M., Sipe, J. E. & Young, J. F. Laser-induced periodic surface structure on solids: A universal phenomenon. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1955–1958 (1982).

4. Bonse, J., Krüger, J., Höhm, S. & Rosenfeld, A. Femtosecond laser-induced periodic surface structures. *J. Laser Appl.* **24**, 42006 (2012).
5. Tsiibidis, G. D., Fotakis, C. & Stratakis, E. From ripples to spikes: A hydrodynamical mechanism to interpret femtosecond laser-induced self-assembled structures. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **92**, 041405 (2015).
6. Öktem, B. *et al.* Nonlinear laser lithography for indefinitely large-area nanostructuring with femtosecond pulses. *Nat. Photonics* **7**, 897–901 (2013).
7. Ruiz de la Cruz, A., Lahoz, R., Siegel, J., de la Fuente, G. F. & Solis, J. High speed inscription of uniform, large-area laser-induced periodic surface structures in Cr films using a high repetition rate fs laser. *Opt. Lett.* **39**, 2491 (2014).
8. He, S. *et al.* Surface structures induced by ultrashort laser pulses: Formation mechanisms of ripples and grooves. *Appl. Surf. Sci.* **353**, 1214–1222 (2015).
9. Buividas, R., Mikutis, M. & Juodkaziš, S. Surface and bulk structuring of materials by ripples with long and short laser pulses: Recent advances. *Prog. Quantum Electron.* **38**, 119–156 (2014).
10. Rebollar, E. *et al.* Ultraviolet and infrared femtosecond laser induced periodic surface structures on thin polymer films. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 41106 (2012).
11. Sipe, J.E., Young, J.F., Preston, J.S. & van Driel, H.M. Laser-induced periodic surface structure. I. Theory. *Phys. Rev. B* **27**, 1141–1154 (1983).
12. Huang, M., Zhao, F., Cheng, Y., Xu, N. & Xu, Z. Origin of laser-induced near-subwavelength ripples: Interference between surface plasmons and incident laser. *ACS Nano* **3**, 4062–4070 (2009).
13. Bonse, J., Rosenfeld, A. & Krüger, J. On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-laser pulses. *J. Appl. Phys.* **106**, 104910 (2009).
14. Zhang, H. *et al.* Coherence in ultrafast laser-induced periodic surface structures. *Phys. Rev. B* **92**, 174109 (2015).
15. García-Lechuga, M., Puerto, D., Fuentes-Edfuf, Y., Solis, J. & Siegel, J. Ultrafast moving-spot microscopy: Birth and growth of laser-induced periodic surface structures. *ACS Photonics* **3**, 1961–1967 (2016).
16. Puerto, D. *et al.* Femtosecond laser-controlled self-assembly of amorphous-crystalline nanogratings in silicon. *Nanotechnology* **27**, 265602 (2016).
17. Bonse, J., Brzezinka, K.W. & Meixner, A.J. Modifying single-crystalline silicon by femtosecond laser pulses: An analysis by micro Raman spectroscopy, scanning laser microscopy and atomic force microscopy. *Appl. Surf. Sci.* **221**, 215–230 (2004).
18. Bonse, J. All-optical characterization of single femtosecond laser-pulse-induced amorphization in silicon. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process* **84**, 63–66 (2006).
19. The optical constants of crystalline Si ( $n = 4.574$ ,  $k = 0.079$  at  $\lambda = 460$  nm and  $n = 3.682$ ,  $0.006$  at  $\lambda = 800$  nm) were taken from G.E. Jellison, *Optical Materials*, **1**, 41–47 (1992), whereas those of amorphous Si ( $n = 5.090$ ,  $k = 1.173$  at  $\lambda = 460$  nm,  $n = 4.120$ ,  $k = 0.022$  at  $\lambda = 800$  nm) were taken from S. Adachi, *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors*, Springer (1999).
20. Han, W. *et al.* Continuous modulations of femtosecond laser-induced periodic surface structures and scanned line-widths on silicon by polarization changes. *Opt. Express* **21**, 15505 (2013).
21. Young, J. F., Preston, J. S., van Driel, H. M. & Sipe, J. E. Laser-induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass. *Phys. Rev. B* **27**, 1155–1172 (1983).
22. Hwang, T. Y. & Guo, C. Angular effects of nanostructure-covered femtosecond laser induced periodic surface structures on metals. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **40**, 354–359 (1993).
23. Nürnberger, P. *et al.* Influence of substrate microcrystallinity on the orientation of laser-induced periodic surface structures. *J. Appl. Phys.* **118**, 134306 (2015).
24. Bonse, J., Höhm, S., Kirner, S.V., Rosenfeld, A. & Krüger, J. Laser-induced periodic surface structures – a scientific evergreen. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **23**, 900615 (2017).
25. Tsiibidis, G. D., Barberoglou, M., Loukakos, P. A., Stratakis, E. & Fotakis, C. Dynamics of ripple formation on silicon surfaces by ultrashort laser pulses in subablation conditions. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **86**, 115316 (2012).
26. Le Harzic, R. *et al.* Large-area, uniform, high-spatial-frequency ripples generated on silicon using a nanojoule-femtosecond laser at high repetition rate. *Opt. Lett.* **36**, 229 (2011).
27. Gnilitzky, I., Gruzdev, V., Bulgakova, N. M., Mocek, T. & Orazi, L. Mechanisms of high-regularity periodic structuring of silicon surface by sub-MHz repetition rate ultrashort laser pulses. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 143101 (2016).
28. Liu, J. M. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes. *Opt. Lett.* **7**, 196–198 (1982).

## Acknowledgements

M.G.-L. thanks the Spanish Ministry of Education for a FPU fellowship. This work was supported by the LiNaBioFluid project (H2020-FETOPEN-2014-2015RIA, grant 665337) of the European Commission; and the research grant (TEC2014-52642-C2-1-R) from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness.

## Author Contributions

J.Si., M.G.-L., D.P. and J.So. conceived the idea. Y.F.-E. conducted the irradiation experiments, M.G.-L., Y.F.-E. and J.Si. the pump-probe microscopy measurements, A.G.-L., S.S.-C., M.G.-L. and Y.F.-E. performed the Raman measurements. All authors contributed to the analysis of the results, scientific discussion and revision of the article. J.Si. directed the project.

## Additional Information

**Competing Interests:** The authors declare that they have no competing interests.

**Publisher's note:** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Open Access** This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2017



## 6.1 RESUMEN

En el caso de la formación de LIPSS en metales, los plasmones polaritones de superficie (SPPs) que se propagan en la interfaz del metal con el medio de incidencia juegan un papel fundamental. No obstante, se ha observado que tanto los modelos simples como los más complejos basados en la propagación de SPP, fallan a menudo al explicar los resultados experimentales, incluso en lo referente a características tan básicas como el periodo de los LSF-LIPSS (*ripples*). Veremos, en el caso particular de la formación de LIPSS en Cu, que se presentan desviaciones significativas entre el periodo predicho por el modelo plasmónico simple y los resultados experimentales. Estas desviaciones son más pronunciadas cuanto mayor es el ángulo de incidencia del láser. Para explicar esta diferencia, hemos introducido un modelo basado en la propagación de SPPs en una superficie rugosa. La rugosidad afecta directamente al vector de onda del SPP. Se ha encontrado un buen ajuste del modelo a los resultados experimentales observados. Ello muestra su potencial para la comprensión general de la formación de LIPSS en otros metales.

## 6.2 RESULTADOS

En el capítulo anterior hemos discutido la formación de LIPSS amorfo-cristalinos en un semiconductor. Para este tipo de materiales, el modelo de dispersión explicado en la Subsec. 2.4.2 genera un buen ajuste de los resultados experimentales. En el presente capítulo ampliamos el estudio a materiales metálicos centrándonos en la fabricación y análisis de LIPSS en régimen ablativo.[Bon17; Vor12; Mül16; Bui14; Hua09; Sed18]

En metales, la predicción del periodo de los LIPSS suele obtenerse mediante un modelo basado en los plasmones polaritones de superficie. Este modelo es conocido como modelo SPP (*Surface Plasmon Polariton*) y lo hemos descrito en la Subsec. 2.4.1. Basa la formación de los LIPSS en la modulación del campo electromagnético local resultado de la interferencia entre el campo incidente y el campo del plasmón polaritón de superficie. Recordemos su expresión

$$\Lambda^{s\pm} = \frac{\lambda}{\text{Re}(\tilde{n}) \mp \sin(\theta)} \quad (6.1)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda del láser.  $\text{Re}(\tilde{n})$  es la parte real del índice de refracción complejo efectivo de la intercara. Este último es proporcional al vector de onda del SPP,  $k_{\text{SPP}}^{(0)}$ , a través de la expresión

$$\tilde{n} = k_{\text{SPP}}^{(0)} \cdot \lambda / (2\pi) = [(\epsilon_{\text{aire}} \cdot \epsilon_{\text{metal}}) / (\epsilon_{\text{aire}} + \epsilon_{\text{metal}})]^{1/2} \quad (6.2)$$

siendo  $\epsilon_{\text{aire}}$  y  $\epsilon_{\text{metal}}$  las funciones dieléctricas del aire y del metal, respectivamente.

Aunque el modelo plasmónico simple produce unos resultados teóricos próximos a los periodos experimentales cuando el haz láser incide normal sobre la muestra, sobrestima el periodo cuando se irradia a incidencia oblicua. La diferencia se vuelve muy notable a partir de ángulos superiores a  $30^\circ$ . No existe mucha bibliografía sobre este desajuste. [You83; Hwa10; Pue16; Zuh18; Nür15] En concreto, Hwang *et ál.* [Hwa10; Lim18] proponen adaptar el modelo SPP añadiendo una capa adicional entre el aire y el metal masivo. Esta capa sería un compuesto de metal con un factor de llenado de aire que se estima mediante la rugosidad; a la que se le asocia la constante dieléctrica neta. Es decir, si nos fijamos en la interfase rugosa del esquema que mostramos en la Fig. 6.1, se introduce como factor de ajuste en el modelo plasmónico una constante dieléctrica efectiva para una zona compuesta por un material que es en parte aire y en parte metal. De este modo se logran unos periodos teóricos más cercanos a los medidos experimentalmente.

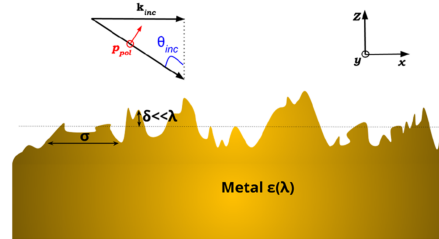


Figura 6.1: Esquema del escenario de excitación de SPP en la producción de LIPSS. IMAGEN EN ARTÍCULO.

En nuestro estudio en cobre hemos ampliado el modelo SPP simple introduciendo la rugosidad de la superficie pero desde otro punto de vista: nuestros colaboradores del grupo de *Espectroscopía de Superficie y Fotónica de plasmones superficiales* del IEM-CSIC han asumido que el SPP se perturba por la presencia de la rugosidad de superficie del medio. [Sán92; Sán96] Para el cálculo de esta perturbación toman el valor estadístico de la altura de la rugosidad,  $\delta$ , y la separación entre elevaciones,  $\sigma$ , tal como se muestra en la Fig. 6.1. Como resultado, el vector de onda del SPP resultante,  $k_{\text{SPP}}$ , es diferente del vector del onda del SPP producido en una intercara plana,  $k_{\text{SPP}}^{(0)}$ . Para realizar estos cálculos se ha tenido en cuenta la variación que sufre el plasmón polaritón de superficie en una superficie rugosa mediante la expresión derivada por Fontana *et ál.* [Fon88] de la forma:

$$\Delta k_{\text{SPP}} = \frac{\delta^2 \sigma^2}{2} \cdot \frac{|\epsilon_r|^{1/2}}{(\epsilon_r + 1)^2} \exp \left[ - \left( k_{\text{SPP}}^{(0)} \right)^2 / 4 \right] \times \quad (6.3)$$

$$\times \int_0^\infty k dk \frac{\alpha - \epsilon \alpha_0}{k^2 - \left( k_{\text{SPP}}^{(0)} \right)^2} \exp \left[ - \frac{k^2 \sigma^2}{4} \right] F \left( k, k_{\text{SPP}}^{(0)}, \sigma \right)$$

Siendo  $\delta$  el valor cuadrático medio (RMS) de la altura de la rugosidad de superficie,  $\sigma$  la distancia de correlación de la rugosidad,  $\epsilon_{\text{metal}} = \epsilon_r + i\epsilon_i$ ,  $|\epsilon_r| \gg |\epsilon_i|$ ,  $\alpha_0 = \left[ k^2 - \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \right]^{1/2}$ ,  $\alpha = \left[ k^2 - \epsilon_{\text{metal}} \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \right]^{1/2}$ . La forma de la función  $F(k, k_{\text{SPP}}^{(0)}, \sigma)$  puede encontrarse en la ecuación A42 de [Fon88].

De este modo, nuestro modelo consiste en incluir en el modelo SPP un índice de refracción complejo modificado de la forma:

$$\tilde{n} = \left( k_{\text{SPP}}^{(0)} + \Delta k_{\text{SPP}} \right) \cdot \lambda / (2\pi) \quad (6.4)$$

Para comprobar la validez del modelo hemos realizado un estudio exhaustivo irradiando cobre<sup>1</sup> con diferentes parámetros. En especial, hemos centrado nuestro estudio en analizar la influencia del ángulo de incidencia, el número efectivo de pulsos láser y la fluencia efectiva. Pese a que el modelo SPP simple predice dos periodos, no hemos encontrado signos del periodo pequeño ( $\Lambda^{S-}$ ) en nuestros experimentos. En cambio, hemos encontrado dos periodos para el periodo grande ( $\Lambda^{S+}$ ) como se observa en la Fig. 6.2(a-c).

En esta figura se pueden discriminar dos periodos  $\Lambda^{S+}$  para una misma irradiación. Uno en la zona *externa* de la modificación ( $\Lambda_{\text{ext}}^+$ ), y otro uno en la zona *interna* ( $\Lambda_{\text{int}}^+$ ). Dada la dependencia del periodo con la fluencia, [Zuh18] estos dos periodos  $\Lambda^{S+}$  pueden deberse a la diferencia de fluencia local: en la zona externa  $F_{\text{eff}}^{\text{ext}} = 6 \text{ mJ/cm}^2$  mientras que en la zona interna  $F_{\text{eff}}^{\text{int}} = 20 \text{ mJ/cm}^2$ . Las imágenes en la Fig. 6.2(d-f) muestran el área de transición entre estos periodos. Hasta donde sabemos, este fenómeno de generación de dos periodos grandes simultáneos no ha sido descrito en ningún estudio previo. Constatamos que las diferencias entre los periodos  $\Lambda_{\text{ext}}^+$  y  $\Lambda_{\text{int}}^+$  aumentan cuanto mayor es el ángulo de incidencia. Cabe resaltar que, tal como muestra la gráfica de la Fig. 6.2(f), los periodos experimentales son sistemáticamente menores que la predicción del modelo plasmónico simple.

Hemos aprovechado este escenario de doble periodo grande para evaluar nuestro modelo. Como la formación de los LIPSS es un fenómeno multipulso, hemos realizado un estudio fijando los parámetros

*Recordemos, tal como se ha descrito en la Subsec. 2.4.1, que la condición de  $|\epsilon_r| \gg |\epsilon_i|$  es necesaria para la formación de un plasmón.*

<sup>1</sup> En principio el cobre es un buen candidato para este modelo pues cuando  $\lambda = 800 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\text{cobre}} = -25,067 + i2,542$  y por tanto  $|\epsilon_r^{\text{Cu}}| \gg |\epsilon_i^{\text{Cu}}|$ . [Pol19]

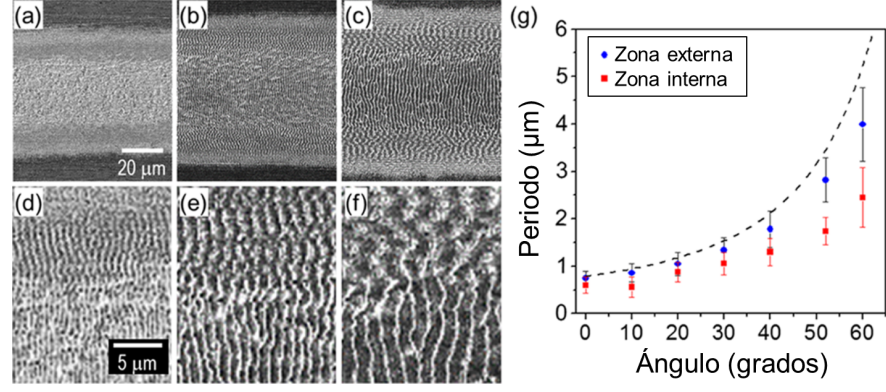


Figura 6.2: Dependencia entre el ángulo y el periodo de los LIPSS en Cu. (a-c) imágenes SEM de irradiaciones dinámicas con  $N_{eff} = 1000$  y  $F_{eff} = 20 \text{ mJ/cm}^2$  para (a)  $\theta = 0^\circ$ , (b)  $\theta = 30^\circ$ , (c)  $\theta = 52^\circ$ , (d-f) Imágenes SEM a mayor magnificación (respecto a (a-c)) de la región de transición entre los LIPSS en la zona interna y en la zona externa. (g) Dependencia del periodo de las franjas con el ángulo para los periodos de ambas zonas. Los círculos azules y los cuadrados rojos se corresponden con los resultados experimentales de la zona externa y la zona interna respectivamente. La línea discontinua representa el periodo predicho por el modelo SPP simple.

de fluencia efectiva y ángulo ( $F_{eff} = 25 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $\theta = 52^\circ$ ) y variado número de pulsos efectivos (*cfr.* 3.2.1.3). La imagen AFM que mostramos Fig. 6.3(a), sin ningún tipo de estructura particular, contrasta con la imagen Fig. 6.3(b), en la que se observan LIPSS verticales bien definidos. Para las medidas de la altura de la rugosidad,  $\delta$ , y de la distancia entre rugosidades,  $\sigma$ , hemos seleccionado los experimentos realizados con  $N_{eff} = 50$  pulsos. Bajo este número de pulsos se encuentra el umbral de la formación de LIPSS. Como nos encontramos con dos regímenes,  $\Lambda_{ext}^+$  y  $\Lambda_{int}^+$ , hemos realizado las medidas AFM tanto para la zona externa ( $\delta_{ext} = 19 \text{ nm}$ ,  $\sigma_{ext} = 560 \text{ nm}$ ) como para la zona interna ( $\delta_{int} = 28 \text{ nm}$ ,  $\sigma_{int} = 480 \text{ nm}$ ). Con estos datos hemos evaluado nuestro modelo. En la Fig. 6.3(c) se muestra una gráfica con los resultados.

Para el cómputo se ha utilizado  $\delta$  como parámetro de ajuste y el  $\sigma$  experimental según sea el caso. Podemos observar que utilizando  $\delta = 26 \approx \delta_{ext}(N_{eff} = 50) = 19 \text{ nm}$  los periodos teóricos para  $\Lambda_{ext}^+(\theta)$  son muy próximos a los periodos experimentales. Para  $\Lambda_{int}^+(\theta)$  el parámetro de rugosidad establecido como mejor ajuste es  $\delta = 52 \text{ nm} > \delta_{int}(N_{eff} = 50) = 28 \text{ nm}$ . Atribuimos esta discrepancia a la diferente morfología de ambas zonas. Se muestran en la Fig. 6.3(d) un gráfico con las secciones transversales de la zona irradiada. Tal como puede observarse, se produce una zanja ablativa de una profundidad considerable ( $1,4 \mu\text{m}$ ). Esta diferencia topográfica mesoscópica, no contemplada todavía en nuestro modelo por la complejidad que entraña, puede afectar a la forma en la que se acopla y propaga el

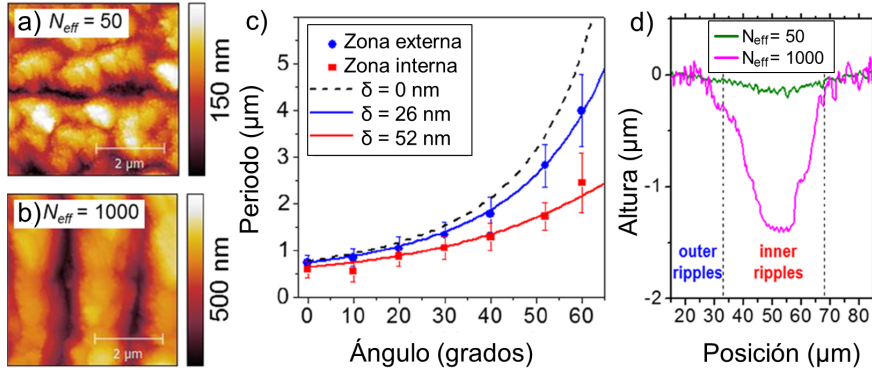


Figura 6.3: Imágenes de la topografía de superficie medidas mediante AFM en el centro de las modificaciones con (a)  $N_{eff} = 50$ , (b)  $N_{eff} = 1000$  pulsos. (c) Gráfica con la dependencia del periodo de los LIPSS en Cu con el ángulo de incidencia. Los círculos azules y los cuadrados rojos corresponden a los resultados experimentales ( $N_{eff} = 1000$  y  $F_{eff} = 20$  mJ/cm<sup>2</sup>). Las líneas continuas representan el resultado del modelo plasmónico teniendo en cuenta la rugosidad de la superficie. La línea discontinua representa el resultado del periodo plasmónico simple. (d) Sección transversal de la zona irradiada con  $N_{eff} = 50$  (verde) y con  $N_{eff} = 1000$  (rosa). Irradiaciones realizadas a  $\theta = 52^\circ$ .

plasmón. Además, no estamos teniendo en cuenta la posible oxidación de la superficie. Este efecto sería más patente cuanto mayor es la fluencia.[Bau87] Una capa de  $Cu_2O$  podría afectar a la constante dieléctrica del material y por tanto al valor de  $Re(\tilde{n})$  en el modelo.

De manera complementaria, realizamos experimentos en láminas de cobre<sup>2</sup> con el fin de disponer de una muestra de baja rugosidad inicial. Estos resultados no están incluidos en el trabajo publicado dado que aún se está trabajando en la evaluación del modelo. En las láminas tenemos una rugosidad inicial de  $\delta_{film}^{(0)} = 6$  nm en la lámina de cobre frente a los  $\delta_{bulk}^{(0)} = 17$  nm en la muestra masiva (valores medidos por AFM). Una de las principales diferencias de procesar la lámina de cobre frente a la muestra masiva es que, bajo unas condiciones experimentales similares a las mostradas hasta ahora, no se llegan a formar LIPSS bien definidos. Esto puede verse en la imagen rotulada (1×700) de la Fig. 6.4. Bajo la acción de  $N_{eff} = 700$  el material muestra signos muy leves de formación de LIPSS. Cabe destacar que tanto la fluencia como la velocidad (y por tanto el  $N_{eff}$ ) se han optimizado para obtener los mejores LIPSS posibles en barrido único. Aún así, su definición es muy pobre.

Después de varias aproximaciones, para mejorar la formación de LIPSS adoptamos la estrategia de realizar diferente número de barridos sobre una misma zona con un  $N_{eff}$  por barrido inferior. Los resultados se muestran en la Fig. 6.4. La fila superior muestra una serie

<sup>2</sup> Lámina de 600 nm de Cu sobre un sustrato de vidrio con una capa intermedia de Ti para facilitar la adherencia del material.



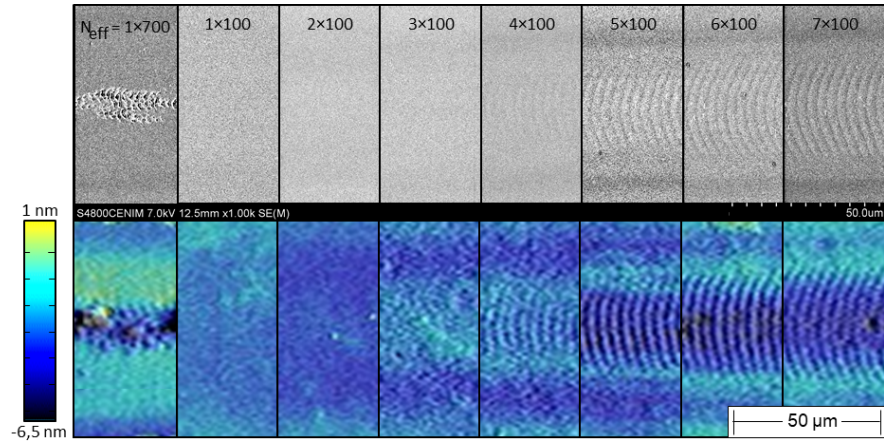


Figura 6.4: **(arriba)** Imágenes (SEM) de la superficie de la lámina de Cu procesada a diferente  $N_{eff} = x \times y$ . Siendo  $x$  el número de barridos e  $y$  el número efectivo de pulsos. **(abajo)** Mapa topográfico de la imagen SEM correspondiente (arriba). Condiciones de procesado:  $\theta = 52^\circ$ ,  $F_{eff} = 17 \text{ mJ/cm}^2$ .

de imágenes de SEM de las zonas irradiadas de barridos entre 1 y 7, con  $N_{eff} = 100$  (excepto la imagen de la izquierda, donde  $N_{eff} = 700$ ). Vemos que a partir del cuarto barrido,  $N_{eff} = 4 \times 100$ , comienzan a formarse franjas. Completamos esta información con las medidas topográficas realizadas mediante microscopía interferométrica. Debajo de cada imagen SEM (Fig. 6.4) se encuentra su mapa topográfico. Estas medidas permiten intuir que la morfología de la superficie comienza a cambiar ligeramente cuando se han realizado tres barridos,  $N_{eff} = 3 \times 100$ . De hecho, la imagen sugiere una ligera elevación de la superficie. En  $N_{eff} = 4 \times 100$  puede observarse la modulación de las franjas. Cuando  $N_{eff} = 6 \times 100$  aparentemente hemos llegado a una modulación máxima en  $\Delta z \approx 2 \text{ nm}$ . Esta evolución muestra un comportamiento muy diferente respecto a la muestra masiva.

Comparando los experimentos en los que nominalmente la muestra ha recibido el mismo número de pulsos,  $N_{eff} = 7 \times 100$  y  $N_{eff} = 1 \times 700$ , se hace patente la diferencia entre uno y siete barridos para el mismo número total de  $N_{eff}$ . Estas diferencias no fueron notables en la muestra masiva de cobre. Ello puede deberse a la diferente disipación de calor entre la muestra de lámina de cobre y la muestra masiva, pues la lámina se encuentra sobre un sustrato de vidrio que es un material de baja conductividad térmica. No obstante, entendemos que la principal causante de esta diferencia es la rugosidad inicial diferente en la muestra masiva y la muestra en lámina.

Con el fin de investigar los mecanismos responsables de la dificultad para imprimir LIPSS en barrido único, hemos llevado a cabo un estudio de irradiación estática, monitorizando su formación *in situ* con una cámara de vídeo. Fruto de estos experimentos hemos tenido posibilidad de registrar en tiempo real *franjas viajeras*: la propagación de LSF-LIPSS al irradiar una lámina de cobre de forma repetitiva a

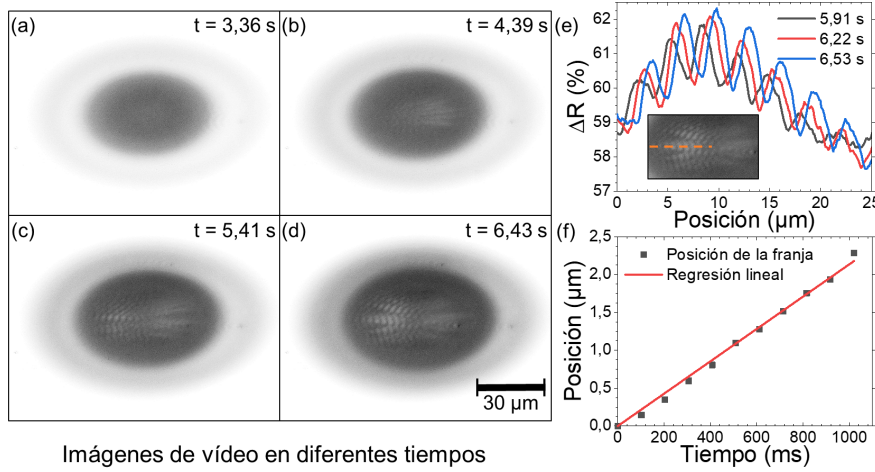


Figura 6.5: Formación y desplazamiento de LIPSS en lámina de cobre bajo un tren continuado de pulsos láser. (a-d) Imágenes ópticas en diferentes momentos de la irradiación. (e) Perfiles de reflectividad en diferentes tiempos en la posición que indica la línea discontinua en el inserto. (f) Seguimiento del desplazamiento de una franja desde el centro de la elipse.  $f = 100$  Hz,  $F_{eff} = 13$  mJ/cm<sup>2</sup>,  $\theta = 52^\circ$ .

100 Hz. Hemos grabado un vídeo en el que las franjas comienzan a formarse y a desplazarse hasta ablacionar la región afectada. En la Fig. 6.5(a-d) se muestran cuatro imágenes en diferentes momentos durante la irradiación. Teniendo en cuenta la frecuencia de repetición del láser, vemos que cuando el material ha recibido  $N \approx 300$  (Fig. 6.5(a)) pulsos únicamente se observa un patrón de reflectividad oscilatorio. No es hasta los  $N \approx 400$  (Fig. 6.5(b)) cuando se empiezan a formar LIPSS y, una vez formados, comienzan a desplazarse en grupo (Figs. 6.5(c),(d)). Para poder analizar esto con más detalle se muestran en la Fig. 6.5(e) varios perfiles de reflectividad extraídos de la misma zona de la muestra (inserto Fig. 6.5(e)) en diferentes tiempos o, lo que es equivalente por la frecuencia de repetición, a diferente número de pulsos.

Hemos continuado el estudio registrando la posición de una única franja con respecto del tiempo. Para ello, hemos rastreado su desplazamiento hacia la izquierda desde el centro de la elipse. Los resultados de la posición de la franja con respecto del tiempo pueden verse en la Fig. 6.5. Con estos datos calculamos la velocidad de las *franjitas viajeras* como  $v_{fv}(t) = 2,13$  μm/s. Esto equivale a un desplazamiento por pulso  $d_{fv}(N) = 21,3$  nm/Pulso. En cuanto al mecanismo que produce este desplazamiento, estamos en fase de desarrollo de un modelo en colaboración con José A. Sánchez-Gil y Vincenzo Giannini del IEM. Los modelos para la formación de LIPSS se fundamenta en una serie de patrones de intensidad estáticos, por lo que las franjas deberían formarse solo donde estos son máximos. Zhang *et al.* [Zha11] han realizado un estudio acerca del momento generado por la ablación láser

en una muestra de Cu con un sistema similar al nuestro, pero dadas las fluencias con las que trabajamos y que no se produce pluma de ablación, no parece ser esta la causa. Todo parece indicar que se debe a un fenómeno de desajuste de los vectores de onda del plasmón.[Gar11; Col12a] Es decir, dado que cuando el láser incide la rugosidad de superficie cambia, los vectores de onda de los plasmones acoplados varían dando lugar a diferentes interferencias entre el haz incidente y la onda de superficie. De este modo, la propagación de las franjas en la superficie sería resultado de un vector de onda de SPP cambiante. Esto podría estar relacionado asimismo con los resultados discutidos en la Fig. 6.4. Cuando se irradia en un solo barrido con  $N_{eff} = 700$ , el movimiento constante de las franjas causa que el patrón se borre continuamente. Reduciendo el número de pulsos y repitiendo varios barridos se reduce el borrado y se permite que las franjas se impriman. Sin embargo, dicha interpretación es solo una hipótesis y requiere soporte a través de un modelo, actualmente en desarrollo.

En conclusión, en el trabajo que presentamos en este artículo se ha desarrollado un modelo plasmónico que da cuenta de la rugosidad de la superficie del material para calcular los periodos de las franjas. Se han realizado estudios experimentales en Cu a diferentes ángulos para los que este modelo tiene un buen ajuste. Además, en estos experimentos en cobre se han encontrado dos periodos  $\Lambda^{S+}$  para cada irradiación, que asociamos a fluencias locales y topografías diferentes. Para terminar, hemos mostrado resultados experimentales de irradiaciones en lámina de cobre. En ellos, hemos constatado la importancia del número de barridos láser sobre una misma zona. Se ha observado también un fenómeno de *franja viajera*, en forma de un desplazamiento aparente de LIPSS en función del número de pulsos que se asocia a la presencia de plasmones cuyo vector de onda varía dinámicamente con la rugosidad de superficie cambiante, dando como resultado que el periodo de las franjas varíe con el tiempo.

### 6.3 APORTACIÓN PERSONAL

El doctorando ha realizado todos los experimentos y análisis de los resultados, tanto los concernientes al artículo como los pendientes de publicación. Ha diseñado sus figuras y ha contribuido con la composición del texto. Ha colaborado con la idea del modelo plasmónico teniendo en cuenta la rugosidad de superficie. El desarrollo del modelo y su implementación han sido realizados por colaboradores (José A. Sánchez-Gil y Vincenzo Giannini) del grupo de *Espectroscopía de Superficie y Fotónica de plasmones superficiales* del IEM-CSIC.





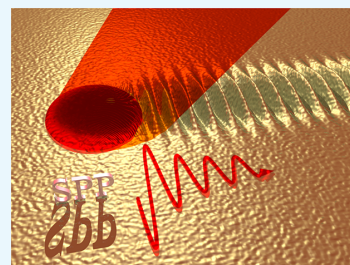
# Surface Plasmon Polaritons on Rough Metal Surfaces: Role in the Formation of Laser-Induced Periodic Surface Structures

Yasser Fuentes-Edfuf,<sup>†</sup> José A. Sánchez-Gil,<sup>\*,‡</sup> Camilo Florian,<sup>†</sup> Vincenzo Giannini,<sup>‡</sup> Javier Solis,<sup>†</sup> and Jan Siegel<sup>\*,†</sup>

<sup>†</sup>Laser Processing Group, Instituto de Optica (IO-CSIC), Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC, Serrano 121, 28006 Madrid, Spain

<sup>‡</sup>Instituto de Estructura de la Materia (IEM-CSIC), Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Serrano 121, 28006 Madrid, Spain

**ABSTRACT:** The formation of self-organized laser-induced periodic surface structures (LIPSS) in metals, semiconductors, and dielectrics upon pulsed laser irradiation is a well-known phenomenon, receiving increased attention because of their huge technological potential. For the case of metals, a major role in this process is played by surface plasmon polaritons (SPPs) propagating at the interface of the metal with the medium of incidence. Yet, simple and advanced models based on SPP propagation sometimes fail to explain experimental results, even of basic features such as the LIPSS period. We experimentally demonstrate, for the particular case of LIPSS on Cu, that significant deviations of the structure period from the predictions of the simple plasmonic model are observed, which are very pronounced for elevated angles of laser incidence. In order to explain this deviation, we introduce a model based on the propagation of SPPs on a rough surface that takes into account the influence of the specific roughness properties on the SPP wave vector. Good agreement of the modeling results with the experimental data is observed, which highlights the potential of this model for the general understanding of LIPSS in other metals.



## INTRODUCTION

Laser-induced periodic surface structures (LIPSS) can be formed when a material is exposed to multiple short or ultrashort laser pulses at energies above the modification threshold.<sup>1–4</sup> The predominant mechanism commonly attributed to LIPSS formation is related to the interference of incident laser light with a wave propagating at the surface, leading to a periodic intensity modulation that is imprinted into the material.<sup>5</sup> It has to be said, though, that other underlying mechanisms are proposed, in which the laser pulses cause a perturbation and softening of the crystal binding, leading to an unstable surface region, which relaxes and forms periodic surface structures, similar to the processes and structures found in ion-bombarded surfaces.<sup>6,7</sup> While the exact mechanism is still under debate, the omnipresence of LIPSS is astonishing. LIPSS manifest in metals,<sup>8–10</sup> semiconductors,<sup>11–14</sup> and dielectrics,<sup>15–20</sup> both organic and inorganic, and can feature different sizes, shapes, and orientations that are determined by a complex interplay of laser irradiation and material parameters. The enormous richness of structures that can be fabricated in this way in virtually all materials with countless applications, combined with the inherent simplicity offered by a single-beam laser fabrication approach based on self-organization, have triggered intense research over the past decades.<sup>3,21–25</sup> Amongst the irradiation parameters, the angle of incidence  $\theta$  of the laser beam occupies a prominent role because it directly influences the period of the so-called low spatial frequency (LSF) LIPSS,

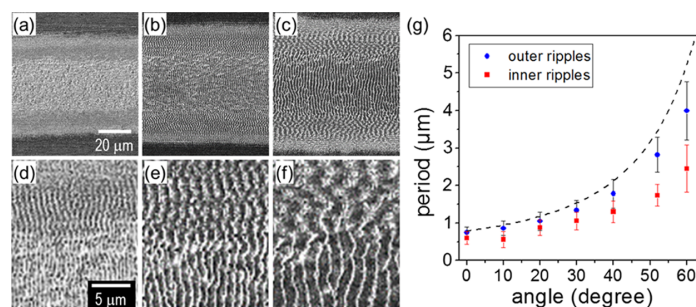
consisting of parallel ripples that are aligned with a certain orientation to the laser polarization, which is material-dependent. Despite the importance of  $\theta$ , there are surprisingly few works on systematic studies of this parameter, and these works are limited to a very narrow selection of materials or few angles.<sup>2,26–30</sup>

For the specific case of femtosecond laser irradiation of metals, the wave propagating at the surface that contributes to ripple formation is generally identified as a surface plasmon polariton (SPP).<sup>31–35</sup> The presence of surface roughness is vital, in order to impart momentum to the incident wave, bridging the momentum mismatch between the parallel component of the wavevector of such incident wave with that of the SPP, which lies beyond the light cone.<sup>36,37</sup> In fact, the surface roughness parameters play a crucial role in determining the light-SPP coupling efficiency.<sup>38,39</sup> The emergence of LIPSS is associated to the formation of a surface wave as a result of the interference between the incident field and the excited SPP, yielding the well-known expression of the LIPSS period.<sup>40</sup> In general, though, the role of surface roughness is assumed to be only to allow SPP excitation, and the calculated SPP wavevector used corresponds to that at a planar dielectric–metal interface. This approach does reproduce the general tendency of the LIPSS period as a

**Received:** February 27, 2019

**Accepted:** April 4, 2019

**Published:** April 17, 2019



**Figure 1.** Angle dependence of the ripple period of LSF-LIPSS in Cu. (a–c) SEM images of laser-written tracks at  $F_{\text{eff}} = 20 \text{ mJ/cm}^2$  and  $N_{\text{eff}} = 1000$  for (a)  $\theta = 0^\circ$ , (b)  $\theta = 30^\circ$ , and (c)  $\theta = 52^\circ$ . (d–f) Higher magnification images of the corresponding regions marked in (a–c) of the transition region of the inner ripples (track center) to outer ripples (track border). (g) Dependence of the ripple period for the two types of ripples with the angle of incidence. The blue circles and red squares correspond to experimental data, whereas the dashed curve represents the result of the simple plasmonic model (see text).

function of angle of incidence but fails to predict correctly the period values.<sup>26</sup>

In this regard, it should be recalled that SPP propagating along a rough surface can also couple into outgoing waves.<sup>41</sup> More importantly for LIPSS formation, and often overlooked, is the fact that the SPP itself senses the surface roughness along its propagation. Attempts to account for this discrepancy have been carried out by considering the rough metal surface in form of an additional thin layer composed of air and metal, whose dielectric function is modeled by the Maxwell–Garnett theory of effective media, slightly improving the agreement with experimental results.<sup>26,34</sup> Nonetheless, the surface roughness appears in this model as the metal filling fraction of such intermediate air–metal interface, without including in detail surface roughness statistical parameters.

Here, we report a strong deviation of the angle dependence of the LIPSS period on Cu from the predictions of existing models based on SPP propagation. In order to explain the observed differences, we introduce a model based on the modification of the propagation of SPPs on a rough surface that incorporates the strong dependence of the SPP wave-vector on surface roughness parameters.<sup>42,43</sup> Upon introducing such specific roughness parameters determined experimentally into the rough-SPP model, we show that the experimental LIPSS periods can be properly obtained by the model.

## RESULTS

Laser irradiation experiments have been performed by exposing a Cu sample to a train of focused ultrashort laser pulses while moving the sample at different speeds. Given the numerous experimental parameters that influence the formation of LIPSS in metals, even for constant laser pulse properties (800 nm wavelength, 100 fs pulse duration, p-polarization, 100 Hz repetition rate), we have performed several independent irradiation experiments in order to narrow down the global parameter space. First, we have explored the parameter space given by the laser fluence  $F$  and the effective pulse number  $N_{\text{eff}}$  in order to identify the optimum conditions for the formation of LIPSS for a constant angle of incidence ( $\theta = 0^\circ$ ). We found that the minimum pulse number necessary for the appearance of reasonably well-pronounced and aligned LIPSS in Cu was  $N_{\text{eff}} = 1000$  (cf. experimental section for the definition of  $N_{\text{eff}}$ ), which is consistent with other works, reporting similarly high values.<sup>44</sup> The fluence range for LIPSS

to appear under these conditions was  $F_{\text{eff}} = [15, 35] \text{ mJ/cm}^2$  (cf. experimental section for the definition of  $F_{\text{eff}}$ ).

In a second step, we varied the angle of incidence while keeping  $N_{\text{eff}}$  and  $F_{\text{eff}}$  constant. Figure 1a–f shows scanning electron microscopy (SEM) images of the resulting LIPSS for three angles of incidence ( $\theta = 0^\circ, 30^\circ$  and  $52^\circ$ ). Several observations can be made: first, the periodic structures are aligned perpendicularly to the laser polarization and their period  $\Lambda$  increases with the angle of incidence, as expected for LSF LIPSS (so-called ripples) in metals. Second, for a given angle, two different ripple periods are observed in different regions of the laser-written track. This is particularly evident in the results shown for  $\theta = 52^\circ$  (cf. Figure 1c,f), featuring a shorter period toward the center of the track (inner LIPSS) and a longer one at the border (outer LIPSS). It should be reminded that under the present laser excitation conditions with a Gaussian-shaped intensity profile, the center of the track has experienced a higher local fluence than the border. This position-dependent, and thus fluence-dependent period is astonishing and will be one of the main foci of interest in the present paper.

Indeed, it is well known that a change of fluence can lead to different classes of LIPSS in metals, ranging from high spatial frequency (HSF)-LIPSS and LSF-LIPSS at low and moderate fluences to so-called grooves and spikes at high fluences.<sup>45,46</sup> These LIPSS classes differ strongly from each other in terms of their spatial features, with HSF-LIPSS having a period of less than half the laser wavelength and being aligned parallel to the laser polarization, LSF-LIPSS having a period similar to the laser wavelength at normal incidence and being aligned perpendicularly to the polarization. Grooves and spikes have both a size much larger than the laser wavelength. Comparing these known LIPSS classes to our case of two types of ripples sharing the same orientation (Figure 1a–f) leads us to the conclusion that both belong to the same LIPSS class, namely LSF-LIPSS. We attribute the absence of other experimental works (to the best of our knowledge) reporting two types of LSF-LIPSS to the fact that only few studies at all have explored the angle dependence of LIPSS. For zero angle, the difference in period is small and close to the experimental resolution, as opposed to elevated angles, where the two types can clearly be distinguished.

In order to investigate the origin of the two types of LIPSS in more detail, we have extended the study of the angle

dependence to cover a range from 0° to 60°. The results are plotted in Figure 1g. The most striking observation is that two different periods are present for a single angle, confirming the observations made in Figure 1a,b. While it can be argued that for small angles, the difference in period is negligible, at larger angles the difference is considerable. We have included in Figure 1c data for a period  $\Lambda^{s+}$  calculated from simple plasmonic theory,<sup>40,47</sup> based on the propagation of a SPP at the air–metal interface, according to

$$\Lambda^{s+} = \frac{\lambda}{\text{Re}(\tilde{n}) - \sin(\theta)} \quad (1)$$

with  $\lambda$  being the laser wavelength.  $\text{Re}(\tilde{n})$  is the real part of the complex refractive index of the interface, essentially proportional to the SPP wavevector  $k_{\text{SPP}}^{(0)}$  on a planar air–metal interface, so that

$$\tilde{n} = k_{\text{SPP}}^{(0)} \lambda / (2\pi) = [(\epsilon_{\text{air}} \cdot \epsilon_{\text{metal}}) / (\epsilon_{\text{air}} + \epsilon_{\text{metal}})]^{1/2} \quad (2)$$

with  $\epsilon_{\text{air}}$  and  $\epsilon_{\text{metal}}$  being the dielectric functions of air and the metal. It can be seen that the general trend of both periods as a function of  $\theta$  does indeed follow the theory, but the absolute values differ considerably for both types of LIPSS observed experimentally, being systematically lower in both cases. It should be noted here that an additional subwavelength period  $\Lambda^{s-}$  is predicted by a variation of eq 1, in which the minus sign is replaced by a plus sign. However, in the present case of Cu, we have not found experimental evidence for this period, whereas we did observe it in our recent work on silicon.<sup>28,29</sup>

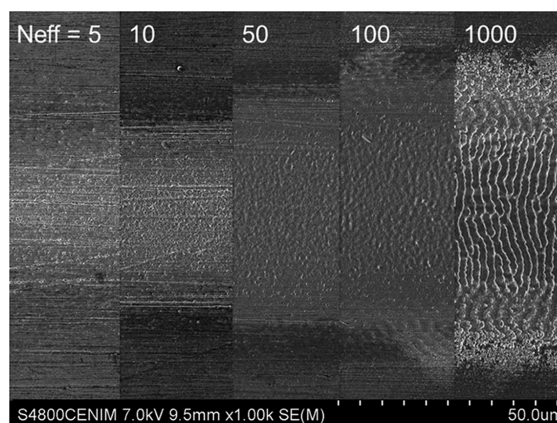
A deviation of experimentally observed period values from values predicted by the simple plasmonic model as observed in Figure 1g is often reported in literature and several modifications to the model have been proposed. The most widely accepted one is based on a transient change of the dielectric function of the material during laser irradiation, leading to a transient increase in the free electron density.<sup>32</sup> While this correction is vital for explaining the behavior in semiconductors and dielectrics, for the case of metals with already a high density of free electrons the expected change is only minor. Another addition to the plasmonic model is based on taking into account the hydrodynamics taking place after laser-induced melting.<sup>11</sup> Whilst this modification does explain the additional formation of the so-called groove structures, with larger size and parallel orientation to the laser polarization, it does not yield a significant change of the period of the LSF-LIPSS with respect to the other theories. An extended version of this model has been applied recently to a very similar study, ripple formation in Cu at normal and 45° incidence.<sup>30</sup> The authors report a similar trend of experimental and theoretical results for the ripple period as a function of fluence, although the experimentally data at 45° are found to have a larger period than predicted.

A further modification to the simple plasmonic model is based on the fact that LSF-LIPSS often feature a nanostructure superimposed to them, in form of randomly distributed nanoparticles. Hwang and Guo<sup>26</sup> argue that this fine structure leads to an effective change of the dielectric constant  $\epsilon_{\text{air}}$  and directly influences SPP propagation. The authors introduce this concept in their model in form of an air–nanostructure composite layer of a certain thickness and fill factor, which is then described by the Maxwell–Garnett theory of effective media. They implement this concept by assigning an effective dielectric function  $\epsilon_{\text{eff}}$  to the air–nanostructure composite,

replacing  $\epsilon_{\text{air}}$  used in the expression for calculating  $\tilde{n}$ . Using this approach, the authors were able to fit their experimental data by adjusting the volume fraction of the metal inclusions in the composite “air layer”. In a recent work, the same group was able to determine the volume fraction of the metal inclusions by means of atomic force microscopy (AFM) measurements.<sup>34</sup>

An important point that had been neglected in refs<sup>26,34</sup> is the fact that the nanostructure features used for the model input were those of the final structures. However, the relevant nanostructure for surface plasmon propagation to occur is the one present at the threshold of LIPSS formation. The formation of LIPSS is based on multiple pulse irradiation during which the surface topography and morphology evolves as the pulse number increases. During the first few pulses, the surface roughness increases homogeneously, until from a certain pulse number onward LIPSS begin to form. Thus, it is the surface roughness at this moment, which is relevant for calculation of SPP coupling and propagation.

A simple way to investigate the progressive formation of the two types of ripples observed as the pulse number increases is to write single tracks at different values of  $N_{\text{eff}}$ . Figure 2 shows

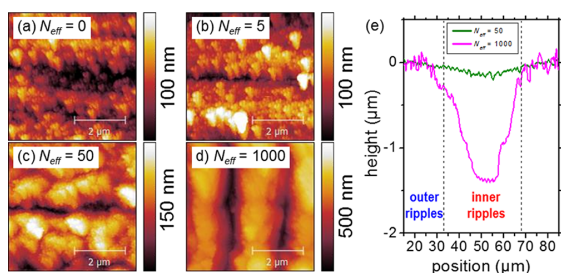


**Figure 2.** Sequence of SEM images showing the evolution of the surface morphology of Cu as a function of pulse number  $N_{\text{eff}}$  for  $\theta = 52^\circ$ .

a set of SEM images of track regions written at constant fluence ( $F_{\text{eff}} = 25 \text{ mJ/cm}^2$ ) and angle ( $\theta = 52^\circ$ ), with  $N_{\text{eff}} = 5, 10, 50, 100, 1000$ . While at  $N_{\text{eff}} = 5$  and 10, the track manifests as a slight brightening of the surface, for  $N_{\text{eff}} = 50$  and higher a significant corrugation of the surface can be appreciated. At  $N_{\text{eff}} = 100$ , the characteristic periodic structures of both the inner and outer ripples already begin to emerge. From these results, we conclude that an approximate pulse number threshold for ripple formation is  $N_{\text{eff,thres}} = 50$ .

Because SEM data provide only access to morphological information, AFM measurements need to be performed in order to obtain a quantitative study of the surface roughness, which is required for the model here proposed. Representative AFM maps recorded with a step size  $d = 30 \text{ nm}$  in the center of the written track for different values of  $N_{\text{eff}}$  are displayed in Figure 3a–d. The unexposed surface already features a considerable roughness, with typical feature sizes of 100 nm, which remains essentially unchanged for  $N_{\text{eff}} = 5$ . A significant coarsening is observed at  $N_{\text{eff}} = 50$ , although no signs of vertically aligned ripples can be seen. Such ripples are clearly





**Figure 3.** (a–d) Sequence of AFM images recorded with a step size  $d = 30$  nm, showing the evolution of the surface topography of Cu as a function of pulse number  $N_{\text{eff}}$  for  $\theta = 52^\circ$  at the center of the written track (cf. Figure 2). (e) Cross-section of a laser-written track with  $N_{\text{eff}} = 50$  and 1000 recorded with an AFM and step size  $d = 600$  nm. The dashed vertical lines mark the border between the different regimes of inner and outer ripples, extracted from the SEM images shown in Figure 2.

observed at  $N_{\text{eff}} = 1000$ , accompanied by a strong increase in modulation depth.

Table 1 displays the extracted characteristic statistical data of the AFM measurements, namely, the RMS height  $\delta_{\text{nano}}$  of the

**Table 1. Statistical Data of AFM Measurements of Laser-Written Tracks for Different Pulse Numbers  $N_{\text{eff}}$  at  $\theta = 52^\circ$ <sup>a</sup>**

$N_{\text{eff}}$	inner region		outer region	
	$\delta_{\text{nano}}$ (nm)	$\sigma_{\text{nano}}$ (nm)	$\delta_{\text{nano}}$ (nm)	$\sigma_{\text{nano}}$ (nm)
0	17	690	17	690
5	20	380	17	690
50	28	480	19	560
1000	121		115	

<sup>a</sup>For  $N_{\text{eff}} = [0, 50]$ ,  $\delta_{\text{nano}}$  represents the RMS height and  $\sigma_{\text{nano}}$  represents the correlation length. For  $N_{\text{eff}} = 1000$ , periodic ripples are present, and  $\delta_{\text{nano}}$  corresponds to the ripple modulation depth, the concept of  $\sigma_{\text{nano}}$  being meaningless (see text).

roughness and the corresponding correlation length  $\sigma_{\text{nano}}$ . The correlation function  $c(\tau)$  is defined as

$$c(\tau) = \delta^{-2} \langle f(\mathbf{r}) \cdot f(\mathbf{r} + \tau) \rangle \quad (3)$$

where  $f(\mathbf{r})$  is the surface profile function (assuming that its mean value is subtracted so that  $\langle f(\mathbf{r}) \rangle = 0$ , and  $\delta = \sqrt{\langle f(\mathbf{r})^2 \rangle}$  is its RMS height deviation.<sup>36,41,42</sup> If the surface roughness is a homogeneous and isotropic random process, and can be written as a gaussian function, then

$$c(\tau = |\mathbf{r}|) = \exp\left(-\frac{\sigma^2}{\tau^2}\right) \quad (4)$$

where  $\sigma$  is the correlation length. Intuitively, this length describes the average size of protuberances/valleys in the random surface. If the surface is deterministic, then this magnitude may become meaningless, and other parameters are needed. This is the case of LIPSS, for which periodicity obviously leads to a periodic correlation function, showing a peak exactly at the position of the periodicity.

It can be seen that the nanoscale roughness of the unexposed sample is already relatively high and increases further during the first 50 pulses, slightly more in the inner region. The mechanisms that lead to this increase of surface

roughness are complex and include melting, evaporation, rapid solidification, and possibly convection, which explains the higher roughness in the inner region corresponding to a higher local fluence.<sup>45</sup>

Correlation lengths barely vary within the scale of half a micron, approximately. When LIPSSs emerge ( $N_{\text{eff}} = 1000$ ), the correlation length makes no sense and the LIPSS period is used as the relevant parameter instead, as mentioned above.

Figure 3e shows AFM cross-sections of tracks written at different pulse numbers. The region in which the inner ripples are formed (between the dashed vertical lines in Figure 3e, as determined from the SEM images shown in Figure 2) corresponds to the region of strong ablation with a maximum crater depth of  $\sim 1.3$   $\mu\text{m}$  at  $N_{\text{eff}} = 1000$ . In contrast, the outer ripples are formed in a region of weak ablation. It is worth noting that the AFM measurement of the track cross-section in Figure 3e was performed over a 100  $\mu\text{m}$  scale at a much larger step size ( $d = 600$  nm) than the one shown in Figure 3a–d (5  $\mu\text{m}$  scale with  $d = 30$  nm). A comparison of both types of AFM measurements, of a small area with high resolution versus a large area with low resolution, reveals that the laser-induced surface roughness combines coarse structures superimposed with a fine structure, both for  $N_{\text{eff}} = 50$  and  $N_{\text{eff}} = 1000$ . While the strong hierarchical/multiscale morphology of LIPSS is well-known and opens interesting possibilities of fabricating novel surface structures with new functionalities,<sup>21,48</sup> it poses an enormous challenge for our attempt to understand SPP propagation on such multiscale surfaces.

## MODELING

We have developed a model to describe the formation of LIPSS based on the fact that the emergence of LIPSS is associated to the electromagnetic field modulations resulting from the interference between the incident field and the excited SPP. Then, the LIPSS period  $\Lambda^{*+}$ —dependence on the incident angle  $\theta$  can be obtained from this well-known expression<sup>40,47</sup> shown by eq 1 above. In our model, we will assume that the SPP itself is perturbed by the presence of surface roughness; as a result, its wavevector  $k_{\text{SPP}}$  can be modified, on average, with respect to that for a planar surface  $k_{\text{SPP}}^{(0)}$ . Bearing in mind that surface roughness is not deterministic, accounting theoretically for the average dispersion relation of SPP on a random rough surface is a complex task. We will take advantage of the fact that the surface roughness precursor of LIPSS is normally much smaller than the incoming wavelength, so that perturbation theories may hold.<sup>42,43</sup> In particular, we will make use of the expression eq A42 derived in ref 43 for the roughness-induced modification of the SPP wavevector.

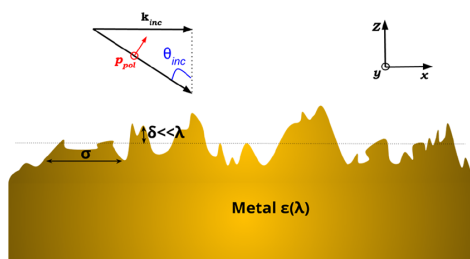
$$\Delta k_{\text{SPP}} = \frac{\delta^2 \sigma^2}{2} \frac{|e_r|^{1/2}}{(e_r + 1)^2} \exp[-(k_{\text{SPP}}^{(0)})^2/4] \times \int_0^\infty k \, dk \frac{\alpha - \varepsilon \alpha_0}{k^2 - (k_{\text{SPP}}^{(0)})^2} \exp\left[-\frac{k^2 \sigma^2}{4}\right] F(k, k_{\text{SPP}}^{(0)}, \sigma) \quad (5)$$

With  $\varepsilon_{\text{metal}} = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$ ,  $|e_r| \gg |e_i|$ , and  $\alpha_0 = \left[k^2 - \left(\frac{\omega}{c}\right)^2\right]^{1/2}$ ,  $\alpha = \left[k^2 - \varepsilon \left(\frac{\omega}{c}\right)^2\right]^{1/2}$ . Therefore, the complex refractive index of the interface that has to be included in eq 1 to yield the LIPSS periods within our model, accounting for the roughness-

induced modification of the SPP wavevector on a planar air–metal interface, is

$$\tilde{n} = (k_{\text{SPP}}^{(0)} + \Delta k_{\text{SPP}}) \cdot \lambda / (2\pi) \quad (6)$$

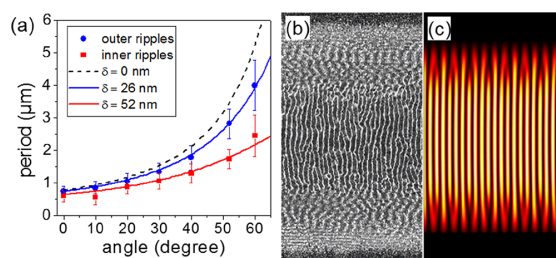
We consider surface roughness as a Gaussian-correlated, Gaussian statistics random process, characterized by the RMS height  $\delta$  (assumed small compared to the incoming wavelength  $\lambda$ ,  $\delta \ll \lambda$  and by its correlation length  $\sigma$ . Recall that inverse methods based on light-scattering data can be in turn used to determine the surface autocorrelation functions.<sup>49</sup> The resulting modification of  $\Delta k_{\text{SPP}}$  can be strongly dependent on surface roughness parameters.<sup>43</sup> The RMS height  $\delta$  is accounted for up to second order,  $\delta^2$ . The impact of the correlation length  $\sigma$  is more subtle because it accounts for the lateral dimensions of roughness, which are in turn inversely proportional to the imparted transverse momentum; thus correlation lengths smaller than the SPP wavelength are usually required to affect more strongly the SPP wavevector. A sketch of the excitation scenario is shown in Figure 4.



**Figure 4.** Sketch of the excitation scenario of SPP, leading to the formation of LIPSS.

As discussed before (cf. Figure 2), we now consider  $N_{\text{eff}} = 50$  as the threshold for LIPSS formation ( $N_{\text{eff,thres}}$ ). Without the presence of the additional coarse microstructure, the roughness parameters of the nanostructure listed in Table 1 should be appropriate as the relevant input parameter for our model. Yet in view of the existence of additional microscale structures, in particular the ablation crater in the region of the inner ripples, the values listed in the table are most likely underestimated. Because of this, we have preferred to calculate the ripple periods by leaving the surface roughness parameter  $\delta$  as the fit parameter rather than to use the  $\delta_{\text{nano}}$  values listed in Table 1. However, we do use the  $\sigma_{\text{nano}}$  listed in Table 1 because the lateral dimensions at the nanoscale are well accounted through AFM. As mentioned above, finer lateral dimensions result in higher momentum imparted into SPPs, thus having more impact than coarser lateral dimensions on the roughness-induced modification of the SPP wavevector [see eq 5]. Figure 5 displays a plot of the period of the two types of ripples, combining the experimental data already shown in Figure 1 with the results of our model. It can be seen that the model fits the experimental data very well for all angles, much better than the simple plasmonic model not taking into account the surface roughness.

The fitted roughness parameters used in these calculations are  $\delta = 26$  nm ( $\sigma_{\text{nano}} = 560$  nm) for the outer ripples and  $\delta = 52$  nm ( $\sigma_{\text{nano}} = 480$  nm) for the inner ripples. A comparison with the nanoscale roughness parameters at  $N_{\text{eff}} = 50$  ( $\delta_{\text{nano}} = 19$  nm,  $\sigma_{\text{nano}} = 560$  nm for the outer ripples and  $\delta_{\text{nano}} = 28$  nm,  $\sigma_{\text{nano}} = 480$  nm for the inner ripples) shows that a relatively



**Figure 5.** (a) Dependence of the ripple period for the two types of ripples in Cu with the angle of incidence. The blue circles and red squares correspond to experimental data, whereas the solid curves represent the result of the plasmonic model taking into account the surface roughness. The dashed curve represents the result of the simple plasmonic model assuming a perfectly flat surface. (b,c) Comparison of experimental and modeling results at  $\theta = 52^\circ$ : (b) SEM image for  $N_{\text{eff}} = 1000$ . (c) Snapshot of field-intensity distribution of SPPs propagating on areas of different surface roughnesses.

good agreement is obtained for the outer ripples whereas a clear underestimation is obtained for the inner ripples. As explained before, we attribute this poor match to the contribution of microscale roughness, which is particularly important for the inner ripples due to the presence of an ablation trench. Moreover, the model neglects possible oxidation of the surface that might take place after a few pulses, effectively changing the dielectric constant of the material by the presence of an ultrathin  $\text{Cu}_2\text{O}$  layer.<sup>50</sup> If present, this effect would be particularly relevant for the central region of high fluence where a poor match with the model is observed.

In this context, it should be noted that  $N_{\text{eff,thres}} = 50$  is only valid for the specific experimental conditions used here. Performing the experiment under different conditions might change this value. The criterion for determining the appropriate  $N_{\text{eff,thres}}$  value for specific experimental conditions is using the highest  $N_{\text{eff}}$  value that leads to a random nanoroughness, not featuring periodic structures.

In order to visualize in two dimensions the importance of the local surface roughness on the wavevector of the SPP, we show in Figure 5b,c, a direct comparison of experimental and modeling results for a fixed angle of incidence,  $\theta = 52^\circ$ . For the model, we have calculated the instantaneous field-intensity distribution of SPPs propagating on a surface with a heterogeneous roughness, the central stripe having a higher roughness  $\delta$  and the outer regions exhibit a lower roughness. This is done in practice by assuming that the SPP wavevector, given by eqs 5 and 6, is different in the inner and outer regions, as obtained with the different surface roughness parameters mentioned above; such SPP wavevectors are thus identical to those used to fit the LIPSS periods in Figure 5a. Apart from the inherent local randomness observed in the real ripples, the agreement in Figure 5b,c is remarkable, giving further support to the assumptions made in our theoretical model.

## CONCLUSIONS

From an experimental point of view, we have observed the co-existence of two types of periodic surface structures in copper upon scanning the sample while exposing it to a pulse train of ultrashort laser pulses at an elevated angle of incidence. The structures can be distinguished by their relative position and period, with the longer period being located at the track border

(lower local fluence) and the shorter period being in the track center (high fluence). Our model based on the propagation of surface plasmon polarizations on rough surfaces demonstrates that the surface roughness directly influences the period of the structures formed. The role of the laser fluence is therefore more indirect, in a sense that it influences the surface roughness obtained, and through this ultimately the period. The periods predicted by the model are found to be consistent with the experimental results for roughness values observed experimentally, although the hierarchical/multiscale morphology of LIPSS would need to be taken into account in order to achieve a perfect match.

## METHODS

Irradiation experiments were performed using an amplified laser system for irradiation, providing pulses of 120 fs full width at half-maximum at 800 nm central wavelength with a repetition rate of 100 Hz. The pulse energy is adjusted by a combination of a half-waveplate and a polarizing beam splitter cube. A second half-waveplate is used to set the polarization of the pulse to p-polarized at the sample plane. The beam passes through a beam-shaping circular aperture with a diameter  $\varnothing = 3.5$  mm before being focused by a lens with focal length  $f = 150$  mm at the sample surface, at an angle of incidence  $\theta$ , defined with respect to the optical axis of the microscope. The intensity distribution is Gaussian ( $1/e^2$  diameter  $d$  was measured experimentally) according to the method reported in ref 51. For oblique incidence, the spot size was Gaussian elliptic, with the long axis  $d_x(\theta)$  being angle-dependent and lying in the plane of incidence and the short axis being constant ( $d_y = 59$   $\mu\text{m}$ ). The peak fluence  $F$  was calculated as  $F = 8E/\pi \cdot d_x(\theta) \cdot d_y$ . It is important noticing that the absorbed fraction of the laser pulse energy is also angle-dependent because of the corresponding dependence of the Fresnel reflection coefficient. This was taken into account by formulating an effective fluence  $F_{\text{eff}} = (1 - R(\theta)) \cdot (8E/\pi \cdot d_x(\theta) \cdot d_y)$ . Because of the high absorption of Cu at the laser wavelength, the effective fluence values quoted in the text are low.

The sample was a commercially available Cu slab with 99.9% purity, mechanically polished to a final surface roughness given in Table 1 ( $N_{\text{eff}} = 0$ ). The sample was mounted on a rotation stage in order to select the irradiation angle  $\theta$  and on a motorized three-axis translation stage to position the sample or move it at a user-defined constant speed. Because the laser was operated at a constant pulse repetition rate, the setting of the speed effectively controlled the effective pulse number per unit area incident on the sample. The effective pulse number per unit area for a given spot size and sample speed  $v$  was defined as  $N_{\text{eff}} = d_x(\theta) \cdot 100 \text{ Hz} / v$ .

After irradiation, the laser-exposed regions were characterized using a variety of techniques. Optical microscopy was performed with an NA = 0.9 and 460 nm illumination, yielding a maximum lateral resolution  $R_{xy} < 300$  nm. SEM was performed using detection of the secondary electrons and yielded much higher spatial resolution. The period of the LIPSS structures has been determined via performing a fast-Fourier transform on the optical and SEM micrographs of the fringe structures. The error bar assigned to the obtained period value corresponds to two times the standard deviation of a Gaussian fit to the first order of the fast-Fourier transform.

The surface topography of the structures was measured with an atomic force microscope operating in the tapping mode, recording two-dimensional maps.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Authors

\*E-mail: j.sanchez@csic.es (J.A.S.-G.).

\*E-mail: j.siegel@csic.es (J.S.).

### ORCID

Yasser Fuentes-Edfuf: 0000-0003-3541-7730

José A. Sánchez-Gil: 0000-0002-5370-3717

Camilo Florian: 0000-0001-5632-0562

Jan Siegel: 0000-0002-6159-7299

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

Jan Siegel, Javier Solis, Y.F.-E., and C.F. acknowledge the Spanish Ministry of Science, Innovation and Universities for financial support through research grant UDiSON (TEC2017-82464-R) and the European Commission for grant LiNaBio-Fluid (FETOPEN 665337). V.G. and JASG acknowledge the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad for financial support through the grants LENSBEAM (FIS2015-69295-C3-2-P) and NANOTOPO (FIS2017-91413-EXP) and also Consejo Superior de Investigaciones Científicas (INTRAMURALES 2017S01039).

## REFERENCES

- (1) Birnbaum, M. Semiconductor Surface Damage Produced by Ruby Lasers. *J. Appl. Phys.* **1965**, *36*, 3688–3689.
- (2) Young, J. F.; Preston, J. S.; van Driel, H. M.; Sipe, J. E. Laser-Induced Periodic Surface Structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and Brass. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1983**, *27*, 1155–1172.
- (3) Bonse, J.; Hohm, S.; Kirner, S. V.; Rosenfeld, A.; Krüger, J. Laser-Induced Periodic Surface Structures—A Scientific Evergreen. *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2017**, *23*, 9000615.
- (4) Ruiz de la Cruz, A.; Lahoz, R.; Siegel, J.; de la Fuente, G. F.; Solis, J. High Speed Inscription of Uniform, Large-Area Laser-Induced Periodic Surface Structures in Cr Films Using a High Repetition Rate Fs Laser. *Opt. Lett.* **2014**, *39*, 2491.
- (5) Sipe, J. E.; Young, J. F.; Preston, J. S.; van Driel, H. M. Laser-Induced Periodic Surface Structure. I. Theory. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1983**, *27*, 1141–1154.
- (6) Varlamova, O.; Reif, J.; Varlamov, S.; Bestehorn, M. Self-organized Surface Patterns Originating from Laser-Induced Instability. *Progress in Nonlinear Nano-Optics*; Springer Nature, 2015; pp 3–29.
- (7) Muñoz-García, J.; Vázquez, L.; Castro, M.; Gago, R.; Redondo-Cubero, A.; Moreno-Barrado, A.; Cuerno, R. Self-Organized Nanopatterning of Silicon Surfaces by Ion Beam Sputtering. *Mater. Sci. Eng., R* **2014**, *86*, 1–44.
- (8) Colombier, J. P.; Garrelie, F.; Faure, N.; Reynaud, S.; Bounhalli, M.; Audouard, E.; Stoian, R.; Pigeon, F. Effects of Electron-Phonon Coupling and Electron Diffusion on Ripples Growth on Ultrafast-Laser-Irradiated Metals. *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 024902.
- (9) Florian Baron, C.; Mimidis, A.; Puerto, D.; Skoulas, E.; Stratakis, E.; Solis, J.; Siegel, J. Biomimetic Surface Structures in Steel Fabricated with Femtosecond Laser Pulsed: Influence of Laser Rescanning on Morphology and Wettability. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2018**, *9*, 2802–2812.
- (10) Öktem, B.; Pavlov, I.; Ilday, S.; Kalaycıoğlu, H.; Rybak, A.; Yavaş, S.; Erdoğan, M.; Ilday, F. Ö. Nonlinear Laser Lithography for Indefinitely Large-Area Nanostructuring with Femtosecond Pulses. *Nat. Photonics* **2013**, *7*, 897–901.
- (11) Tsiibidis, G. D.; Fotakis, C.; Stratakis, E. From Ripples to Spikes: A Hydrodynamical Mechanism to Interpret Femtosecond Laser-Induced Self-Assembled Structures. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2015**, *92*, No. 041405(R).



- (12) Gesuele, F.; JJ Nivas, J.; Fittipaldi, R.; Altucci, C.; Bruzzese, R.; Maddalena, P.; Amoroso, S. Analysis of Nascent Silicon Phase-Change Gratings Induced by Femtosecond Laser Irradiation in Vacuum. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 12498.
- (13) Garcia-Lechuga, M.; Puerto, D.; Fuentes-Edfuf, Y.; Solis, J.; Siegel, J. Ultrafast Moving-Spot Microscopy: Birth and Growth of Laser-Induced Periodic Surface Structures. *ACS Photonics* **2016**, *3*, 1961–1967.
- (14) Derrien, T. J.-Y.; Koter, R.; Krüger, J.; Höhm, S.; Rosenfeld, A.; Bonse, J. Plasmonic Formation Mechanism of Periodic 100-Nm-Structures upon Femtosecond Laser Irradiation of Silicon in Water. *J. Appl. Phys.* **2014**, *116*, 074902.
- (15) Wagner, R.; Gottmann, J.; Horn, A.; Kreutz, E. W. Subwavelength Ripple Formation Induced by Tightly Focused Femtosecond Laser Radiation. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 8576–8579.
- (16) Rudenko, A.; Colombier, J.-P.; Höhm, S.; Rosenfeld, A.; Krüger, J.; Bonse, J.; Itina, T. E. Spontaneous Periodic Ordering on the Surface and in the Bulk of Dielectrics Irradiated by Ultrafast Laser: A Shared Electromagnetic Origin. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 12306.
- (17) Rebollar, E.; Vázquez de Aldana, J. R.; Martín-Fabiani, I.; Hernández, M.; Rueda, D. R.; Ezquerro, T. A.; Domingo, C.; Moreno, P.; Castillejo, M. Assessment of Femtosecond Laser Induced Periodic Surface Structures on Polymer Films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11287.
- (18) Cui, J.; Rodríguez-Rodríguez, Á.; Hernández, M.; García-Gutiérrez, M.-C.; Nogales, A.; Castillejo, M.; Mosegui González, D.; Müller-Buschbaum, P.; Ezquerro, T. A.; Rebollar, E. Laser-Induced Periodic Surface Structures on P3HT and on Its Photovoltaic Blend with PC71BM. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 31894–31901.
- (19) Sartori, A. F.; Orlando, S.; Bellucci, A.; Trucchi, D. M.; Abrahami, S.; Boehme, T.; Hantschel, T.; Vandervorst, W.; Buijnsters, J. G. Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS) on Heavily Boron-Doped Diamond for Electrode Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 43236–43251.
- (20) Abdelmalek, A.; Sotillo, B.; Bedrane, Z.; Bharadwaj, V.; Pietralunga, S.; Ramponi, R.; Amara, E.-H.; Eaton, S. M. Origin of Femtosecond Laser Induced Periodic Nanostructure on Diamond. *AIP Adv.* **2017**, *7*, 105105.
- (21) Vorobyev, A. Y.; Guo, C. Direct Femtosecond Laser Surface Nano/Microstructuring and Its Applications. *Laser Photonics Rev.* **2013**, *7*, 385–407.
- (22) Müller, F.; Kunz, C.; Gräf, S. Bio-Inspired Functional Surfaces Based on Laser-Induced Periodic Surface Structures. *Materials* **2016**, *9*, 476.
- (23) Buividas, R.; Mikutis, M.; Juodkazis, S. Surface and Bulk Structuring of Materials by Ripples with Long and Short Laser Pulses: Recent Advances. *Prog. Quantum Electron.* **2014**, *38*, 119–156.
- (24) Huang, M.; Zhao, F.; Cheng, Y.; Xu, N.; Xu, Z. Origin of Laser-Induced near-Subwavelength Ripples: Interference between Surface Plasmons and Incident Laser. *ACS Nano* **2009**, *3*, 4062–4070.
- (25) Sedao, X.; Abou Saleh, A.; Rudenko, A.; Douillard, T.; Esnouf, C.; Reynaud, S.; Maurice, C.; Pigeon, F.; Garrelie, F.; Colombier, J.-P. Self-Arranged Periodic Nanovoids by Ultrafast Laser-Induced Near-Field Enhancement. *ACS Photonics* **2018**, *5*, 1418–1426.
- (26) Hwang, T. Y.; Guo, C. Angular Effects of Nanostructure-Covered Femtosecond Laser Induced Periodic Surface Structures on Metals. *J. Appl. Phys.* **2010**, *108*, 073523.
- (27) Nürnberger, P.; Reinhardt, H.; Kim, H.-C.; Yang, F.; Peppler, K.; Janek, J.; Hampf, N. Influence of Substrate Microcrystallinity on the Orientation of Laser-Induced Periodic Surface Structures. *J. Appl. Phys.* **2015**, *118*, 134306.
- (28) Puerto, D.; Garcia-Lechuga, M.; Hernandez-Rueda, J.; Garcia-Leis, A.; Sanchez-Cortes, S.; Solis, J.; Siegel, J. Femtosecond Laser-Controlled Self-Assembly of Amorphous-Crystalline Nanogratings in Silicon. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 265602.
- (29) Fuentes-Edfuf, Y.; Garcia-Lechuga, M.; Puerto, D.; Florian, C.; Garcia-Leis, A.; Sanchez-Cortes, S.; Solis, J.; Siegel, J. Coherent Scatter-Controlled Phase-Change Grating Structures in Silicon Using Femtosecond Laser Pulses. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 4594.
- (30) Zuhlke, C. A.; Tsididis, G. D.; Anderson, T.; Stratakis, E.; Gogos, G.; Alexander, D. R. Investigation of Femtosecond Laser Induced Ripple Formation on Copper for Varying Incident Angle. *AIP Adv.* **2018**, *8*, 015212.
- (31) Huang, M.; Cheng, Y.; Zhao, F.; Xu, Z. The Significant Role of Plasmonic Effects in Femtosecond Laser-Induced Grating Fabrication on the Nanoscale. *Ann. Phys.* **2013**, *525*, 74–86.
- (32) Bonse, J.; Rosenfeld, A.; Krüger, J. On the Role of Surface Plasmon Polaritons in the Formation of Laser-Induced Periodic Surface Structures upon Irradiation of Silicon by Femtosecond-Laser Pulses. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 104910.
- (33) Gnilytskyi, I.; Derrien, T. J.-Y.; Levy, Y.; Bulgakova, N. M.; Mocek, T.; Orazi, L. High-Speed Manufacturing of Highly Regular Femtosecond Laser-Induced Periodic Surface Structures: Physical Origin of Regularity. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 8485.
- (34) Lim, H. U.; Kang, J.; Guo, C.; Hwang, T. Y. Manipulation of Multiple Periodic Surface Structures on Metals Induced by Femtosecond Lasers. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *454*, 327–333.
- (35) Obara, G.; Tanaka, Y.; Nedyalkov, N. N.; Terakawa, M.; Obara, M. Direct Observation of Surface Plasmon Far Field for Regular Surface Ripple Formation by Femtosecond Laser Pulse Irradiation of Gold Nanostructures on Silicon Substrates. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 061106.
- (36) Raether, H. *Surface Polaritons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*; Springer-Verlag: Berlin, 1988.
- (37) Zayats, A. V.; Smolyaninov, I. I.; Maradudin, A. A. Nano-Optics of Surface Plasmon Polaritons. *Phys. Rep.* **2005**, *408*, 131–314.
- (38) Sánchez-Gil, J. A.; Nieto-Vesperinas, M. Resonance Effects in Multiple Light Scattering from Statistically Rough Metallic Surfaces. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1992**, *45*, 8623–8633.
- (39) Sánchez-Gil, J. A. Coupling, resonance transmission, and tunneling of surface-plasmon polaritons through metallic gratings of finite length. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *53*, 10317–10327.
- (40) Bonch-Bruевич, A. M. Surface Electromagnetic Waves in Optics. *Opt. Eng.* **1992**, *31*, 718.
- (41) Sánchez-Gil, J. A. Surface Defect Scattering of Surface Plasmon Polaritons: Mirrors and Light Emitters. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 3509–3511.
- (42) Rahman, T. S.; Maradudin, A. A. Surface-Plasmon Dispersion Relation in the Presence of Surface Roughness. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1980**, *21*, 2137–2143.
- (43) Fontana, E.; Pantell, R. H. Characterization of Multilayer Rough Surfaces by Use of Surface-Plasmon Spectroscopy. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 3164–3182.
- (44) Dostovalov, A. V.; Korolkov, V. P.; Okotrub, K. A.; Bronnikov, K. A.; Babin, S. A. Oxide Composition and Period Variation of Thermochemical LIPSS on Chromium Films with Different Thickness. *Opt. Express* **2018**, *26*, 7712.
- (45) Tsididis, G. D.; Mimidis, A.; Skoulas, E.; Kirner, S. V.; Krüger, J.; Bonse, J.; Stratakis, E. Modelling Periodic Structure Formation on 100Cr6 Steel after Irradiation with Femtosecond-Pulsed Laser Beams. *Appl. Phys. A* **2018**, *124*, 27.
- (46) Bonse, J.; Kirner, S.; Griepentrog, M.; Spaltmann, D.; Krüger, J. Femtosecond Laser Texturing of Surfaces for Tribological Applications. *Materials* **2018**, *11*, 801.
- (47) Maier, S. A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*; Springer US: New York, NY, 2007.
- (48) Zorba, V.; Stratakis, E.; Barberoglou, M.; Spanakis, E.; Tzanetakis, P.; Anastasiadis, S. H.; Fotakis, C. Biomimetic Artificial Surfaces Quantitatively Reproduce the Water Repellency of a Lotus Leaf. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4049–4054.
- (49) Simonsen, I.; Hetland, Ø. S.; Kryvi, J. B.; Maradudin, A. A. Determination of the Normalized-Surface-Height Autocorrelation Function of a Two-Dimensional Randomly Rough Dielectric Surface by the Inversion of Light-Scattering Data. *Phys. Rev. A* **2016**, *93*, 043829.

(S0) Baufay, L.; Houle, F. A.; Wilson, R. J. Optical self-regulation during laser-induced oxidation of copper. *J. Appl. Phys.* **1987**, *61*, 4640–4651.

(S1) Liu, J. M. Simple Technique for Measurements of Pulsed Gaussian-Beam Spot Sizes. *Opt. Lett.* **1982**, *7*, 196.



## 7.1 RESUMEN

Como hemos visto anteriormente, la exposición de superficies metálicas a varios pulsos ultracortos bajo ciertas condiciones lleva a la formación de estructuras periódicas en la superficie. En este capítulo mostramos cómo el periodo de estas estructuras en acero puede seleccionarse dentro de un amplio rango de valores mediante el control de los mecanismos complejos de interacción que se activan en el material. Entre los diferentes parámetros de irradiación que influyen en las propiedades inducidas en las estructuras, el ángulo de incidencia del láser ocupa un rol predominante. Presentamos un estudio experimental y teórico en acero de la dependencia del periodo con el ángulo bajo irradiación con pulsos láser de 120 fs de duración y 800 nm de longitud de onda, mientras desplazamos la muestra a una velocidad constante. Nuestros hallazgos pueden agruparse en dos bloques: Primero, observamos la coexistencia espacial de dos periodos diferentes de franjas en la superficie del acero. Ambos periodos muestran un escalado inverso conforme el ángulo aumenta, lo que está relacionado con la dirección copropagante y contrapropagante de los plasmones polaritones de superficie. Para entender el fenómeno físico subyacente, extendemos el modelo introducido en el Cap. 6, que tiene en cuenta las propiedades cuantitativas de la rugosidad de la superficie al caso de metales absorbentes (aquellos cuya parte imaginaria de la función dieléctrica es grande). Obtenemos un ajuste excelente con la dependencia angular experimental observada. Como segundo hallazgo importante, observamos un efecto de escritura no recíproca (*quill effect*, o escritura de *efecto pluma*) en forma de un cambio significativo del periodo de las franjas bajo inversión del sentido de movimiento de la muestra. Este fenómeno remarcable ha sido observado hasta ahora tan solo en el interior de materiales dieléctricos, mientras que nuestro trabajo actual demuestra su presencia en el procesado de superficies metálicas, amén del *quill effect* mostrado en el Cap. 5 en la formación de ac-LIPSS. En metales, atribuimos el origen del fenómeno a la rugosidad no simétrica en la micro y nanoescala al irradiar a un ángulo oblicuo. Esto lleva a una modificación no simétrica del vector de onda del plasmón polaritón de superficie acoplado.

*En contraste con el Cap. 5, donde invirtiendo el sentido del barrido seleccionábamos  $\Lambda^+$  o  $\Lambda^-$ , al invertir el sentido del barrido en los estudios del presente capítulo se obtienen periodos  $\Lambda^+$  diferentes (además del periodo  $\Lambda^-$  que corresponda).*

## 7.2 RESULTADOS

Hemos continuado la investigación en metales del capítulo anterior centrando nuestra atención en el acero 1.7131 (16MnCr5). En particular se han realizado series de irradiaciones estáticas a diferentes ángulos, manteniendo la fluencia efectiva y el número de pulsos constantes. Tal como se aprecia en la Fig. 7.1, las diferencias morfológicas entre la irradiación a incidencia normal y a incidencia oblicua son manifiestas. En concreto, podemos observar cómo los bordes laterales de la zona irradiada a un ángulo de  $\theta = 0^\circ$  presentan unas franjas homogéneas e iguales en ambos lados (cfr. Fig. 7.1(a), insertos). Sin embargo, observamos que no hay simetría horizontal cuando irradiamos con un cierto ángulo distinto de 0 (cfr. Fig. 7.1(b), insertos).

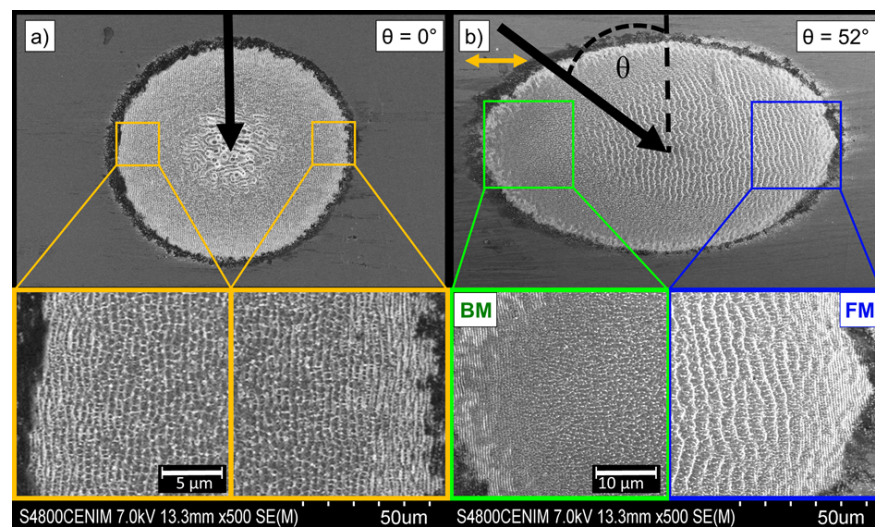


Figura 7.1: Imágenes SEM de irradiaciones estáticas en acero bajo dos ángulos diferentes con  $N = 100$ ,  $F_{eff} = 1,0 \pm 0,1 \text{ J/cm}^2$ . (a)  $\theta = 0^\circ$ , (b)  $\theta = 52^\circ$ . Las imágenes inferiores son las áreas magnificadas de la derecha y la izquierda de cada imagen SEM. La flecha naranja indica la dirección de polarización. Las flechas negras indican la dirección y el ángulo de incidencia de los pulsos láser. IMAGEN EN ARTÍCULO.

Desplazar la muestra  
de izquierda a  
derecha es  
equivalente a barrer  
con el haz de derecha  
a izquierda y  
viceversa.

Para el caso de incidencia normal, la simetría en la morfología respecto del eje vertical sugiere que no habría diferencia al cambiar el sentido del barrido del haz láser. No obstante, para el caso de incidencia oblicua, la gran diferencia morfológica sí supone un cambio bajo esta inversión. Así lo muestran nuestros resultados. En las imágenes SEM de la Fig. 7.2(BM),(FM), se presentan LIPSS formados bajo irradiaciones dinámicas en las mismas condiciones<sup>1</sup> que en la Fig. 7.1(b). Se aprecian los dos periodos  $\Lambda^+$  y  $\Lambda^-$  predichos por el modelo simple (ver Subsec. 2.4). En el recuadro verde, BM (*Backward*

<sup>1</sup> La principal diferencia es que en irradiaciones estáticas se trabaja con un número de pulsos absolutos,  $N$ , y en irradiaciones dinámicas con un número equivalente de pulsos efectivos,  $N_{eff}$  (cfr. 3.2.1.3).

*Movement*), la muestra se desplaza durante la irradiación de izquierda a derecha, mientras que recuadrado en azul, FM (*Forward Movement*), la muestra se desplaza de derecha a izquierda. Pese a que los periodos  $\Lambda_{BM}^+$  y  $\Lambda_{FM}^+$  puedan parecer similares a simple vista, hemos constatado sistemáticamente a diferentes ángulos y número de pulsos que  $\Lambda_{BM}^+ > \Lambda_{FM}^+$ . El hecho de que las propiedades de las estructuras superficiales dependan de la dirección de barrido es un fenómeno extraño. Kazansky *et ál.* [Kazo7; Yano8] han observado una dependencia similar al fabricar mediante escritura directa en vidrio nano-redes bajo la superficie. Estos autores acuñan el término de *escritura no recíproca* o *escritura con pluma* (*quill writing* en inglés) como analogía entre la diferente grafía al escribir con pluma de derecha a izquierda y de izquierda a derecha.

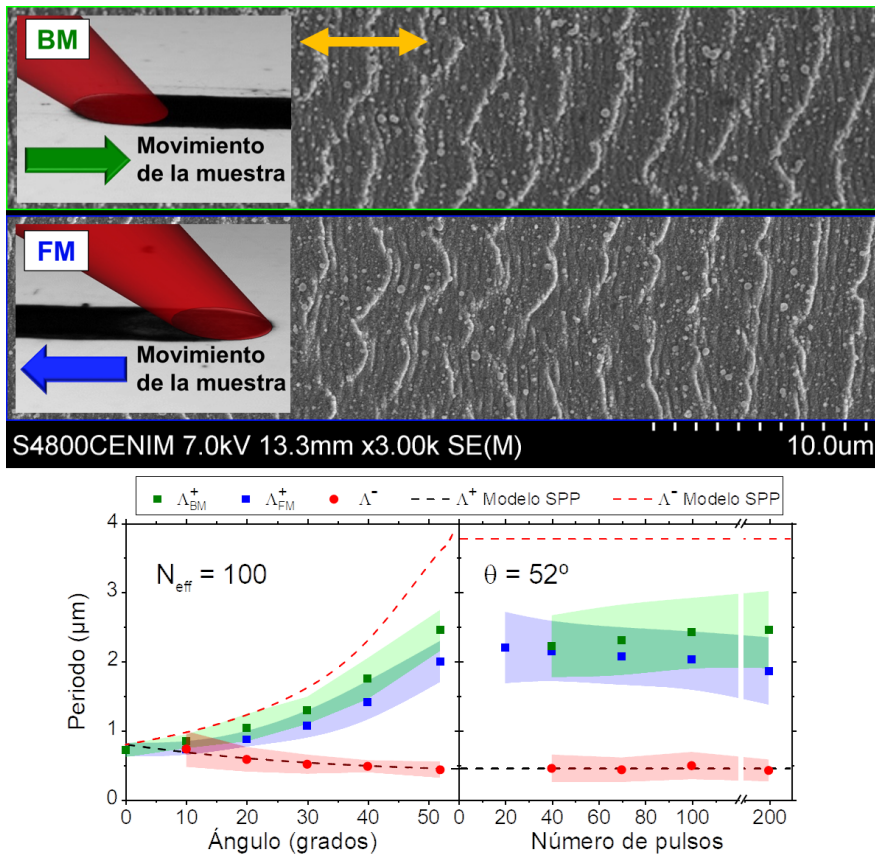


Figura 7.2: Estudio de la variación de  $\Lambda^+$  en función del sentido del barrido. Arriba: Imágenes SEM de LIPSS formados de la superficie del acero al irradiar (BM) de izquierda a derecha o (FM) de derecha a izquierda.  $N_{eff} = 100$ ,  $F_{eff} = 1,0 \pm 0,1 \text{ J/cm}^2$ ,  $\theta = 52^\circ$ . Abajo: gráficas con la dependencia de los periodos en función del ángulo (izquierda,  $N_{eff} = 100$ ) o del número de pulsos (derecha,  $\theta = 52^\circ$ ).  $F_{eff} = 1,0 \pm 0,1 \text{ J/cm}^2$  en ambos casos. Las líneas punteadas representan los periodos predichos por el modelo SPP. Los cuadrados se corresponden con el periodo  $\Lambda^+$  en función de la dirección de barrido del haz (BM en verde, FM en azul). Los círculos rojos representan los periodos  $\Lambda^-$ .

Se han representado los resultados correspondientes en la Fig. 7.2(abajo). La gráfica de la izquierda muestra la dependencia del periodo con el ángulo ( $F_{\text{eff}}$  y  $N_{\text{eff}}$  constantes) y la gráfica de la derecha muestra la dependencia del periodo con  $N_{\text{eff}}$  ( $F_{\text{eff}}$  y  $\theta$  constantes). Observamos que, aunque el periodo<sup>2</sup>  $\Lambda^- = \Lambda_{\text{BM}}^- \approx \Lambda_{\text{FM}}^-$ , el otro periodo resulta en  $\Lambda^+ = \Lambda_{\text{BM}}^+ > \Lambda_{\text{FM}}^+$  para todos los casos. Cabe mencionar que no se encuentran diferencias cuando  $\theta = 0^\circ$  pues, tal como se aprecia en la Fig. 7.1(a), a incidencia normal la simetría de la zona modificada es completa entre la parte derecha y la parte izquierda. Esto no supone ningún cambio al barrer con el haz en uno u otro sentido. Por otro lado, el umbral para la formación de franjas es menor en la configuración BM que en la FM. La relación BM/FM se muestra en la Tab. 7.1. En ella se muestra cómo las diferencias entre los periodos  $\Lambda_{\text{BM}}^+$  y  $\Lambda_{\text{FM}}^+$  aumentan con el ángulo hasta que saturan mostrando un comportamiento lineal con el número de pulsos.

$\theta(^{\circ})$	$\Delta(\%)$	$N_{\text{eff}}$	$\Delta(\%)$
0	1,4	20	-
10	14,3	40	3,2
20	16,3	70	10,4
30	17,1	100	16,1
40	19,4	200	24,4
52	18,4		

Tabla 7.1:  $\Delta(\%)$ : Relación entre los periodos de los LIPSS mostrados en la Fig. 7.2(abajo) al barrer con el haz láser de izquierda a derecha ( $\Lambda_{\text{BM}}^+$ ) y de derecha a izquierda ( $\Lambda_{\text{FM}}^+$ ) en función del ángulo ( $\theta$ ), y del número de pulsos efectivos ( $N_{\text{eff}}$ ). Calculados de la forma  $(\Lambda_{\text{BM}}^+ - \Lambda_{\text{FM}}^+)/\Lambda_{\text{BM}}^+$ .

Nuestros resultados sobre el *efecto pluma* son compatibles con los de los autores anteriormente citados. Ellos, procesando dieléctricos en volumen, asocian la ruptura de la simetría a un desfase entre las componentes espectrales del haz o a un perfil de intensidad asimétrico. En nuestro caso, nuestro perfil es Gaussiano y, por tanto, simétrico. Por otro lado, dado que el acero es un material fuertemente absorbente, el posible desfase entre las componentes espectrales que pudiese haber no tendría demasiado peso. Como hemos sugerido al describir la Fig. 7.1, nosotros asociamos la ruptura de simetría a la modificación de la rugosidad de superficie inducida por el láser.

Es importante hacer notar que el *efecto pluma* nos permite afinar el periodo  $\Lambda^+$  en función de la dirección de barrido. Recordemos el fenómeno expuesto en el capítulo sobre ac-LIPSS (cfr. Sec. 5.2). En aquel caso, en un semiconductor logramos seleccionar tan solo uno de los dos periodos de LIPSS amorfo-cristalinos,  $\Lambda^+$  o  $\Lambda^-$ . En lo que hemos descrito hasta ahora, siempre se fabrica el periodo  $\Lambda^-$  al

Cap. 5:  
Seleccionamos  
 $\Lambda^+$  o  $\Lambda^-$   
aprovechando la  
dispersión de la luz

Cap. 7:  
Seleccionamos  
 $\Lambda_{\text{BM}}^+$  o  $\Lambda_{\text{FM}}^+$   
aprovechando la  
asimetría en la  
rugosidad de  
superficie

<sup>2</sup> Debido a la considerable incertidumbre en la determinación del periodo a través de las FFT de las imágenes SEM (cfr. Subsec. 3.5.2) no podemos excluir la posibilidad de que existan diferencias en  $\Lambda^-$ .

irradiar con un cierto ángulo, pero logramos controlar mejor el tamaño del periodo  $\Lambda^+$  mediante el sentido de barrido del haz.

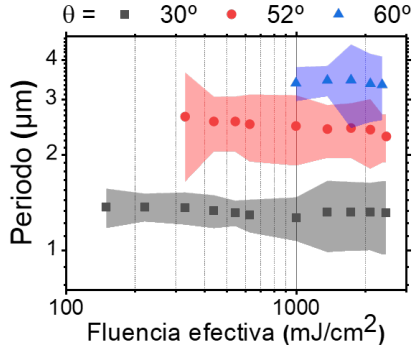


Figura 7.3: Evolución del periodo  $\Lambda_{BM}^+$  en la superficie del acero en función de  $F_{eff}$  y  $\theta$ .  $N_{eff} = 100$ ,  $\theta = [30, 52, 60]^\circ$ .

Además del análisis del periodo en función del ángulo y del periodo en función del número efectivo de pulsos, hemos analizado el periodo  $\Lambda_{BM}^+$  en función de la fluencia efectiva. Los resultados se muestran en la Fig. 7.3. Se han realizado experimentos a tres ángulos diferentes,  $\theta = [30, 52, 60]^\circ$ , manteniendo  $N_{eff} = 100$  y variando  $F_{eff}$ . Tal como se aprecia en la gráfica, los umbrales para la formación de LIPSS presentan una dependencia intrínseca con el ángulo<sup>3</sup>: cuanto mayor sea  $\theta$  mayor es la fluencia umbral para que se produzcan las franjas. Es posible que este comportamiento se vea motivado por la forma en la que definimos fluencia efectiva<sup>4</sup>, computando toda la energía del pulso no reflejada como absorbida. Puede que se deba también a que exista una dependencia en la generación de la rugosidad de superficie con el ángulo, afectando a la incubación (*cfr.* Subsec. 2.2.4) y por tanto a la energía absorbida por el material. Cabe destacar que ya la teoría desarrollada por Sipe *et ál.*[Sip83] para la formación de LIPSS, se tiene en cuenta un factor de eficacia en la absorción de la energía asociado al ángulo de incidencia del haz.

Para aplicar el modelo medimos la rugosidad de la superficie del metal en el umbral de la formación de los LIPSS, tal como se hizo en el caso del cobre (Cap. 6). En la Fig. 7.4(a), puede observarse la transición entre la rugosidad de la superficie y la modulación de las franjas una vez que se forman. Se ha seleccionado la amplitud de la rugosidad de superficie, y la distancia de correlación asociada, previa a la formación de los LIPSS para el caso de acero, es decir, en  $N_{eff} = 10$ . Además, en esta misma gráfica se indica reflectividad del acero para la longitud de onda y ángulo de los pulsos incidentes,  $\lambda = 800$  nm,  $\theta = 52^\circ$ . Se puede observar cómo la reflectividad baja conforme el número de pulsos aumenta, lo que se puede entender como un aumento en la absorción con el número de pulsos.

<sup>3</sup> Los anchos de las franjas para las fluencias umbrales de formación de LIPSS son similar en todos ángulos analizados:  $h_f = 46 \mu\text{m}$  con una desviación típica de  $3,7 \mu\text{m}$

<sup>4</sup> Recordemos que definimos la fluencia efectiva o absorbida como toda la luz no reflejada,  $F_{eff} = (1 - R(\theta, P)) \cdot F_0$ , (ver Subsec. 3.2.1.2).



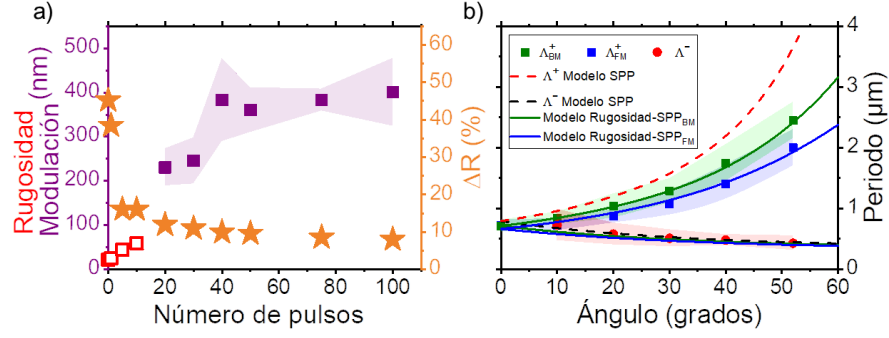


Figura 7.4: (a) Evolución de la rugosidad de la superficie/modulación de la altura de las franjas (cuadrados vacíos y cuadrados llenos, respectivamente) para  $\Lambda_{FM}^+$  y reflectividad en función del número de pulsos (iluminando a  $\lambda = 800$  nm bajo un ángulo de  $\theta = 52^\circ$ ). Para  $N_{eff} = [1, 10]$  no se forman franjas, los valores que indican se refieren a la rugosidad RMS de la superficie.  $F_{eff} = 1,0 \pm 0,1$  J/cm<sup>2</sup>,  $\theta = 52^\circ$ . (b) Periodo de los LIPSS en función del ángulo de incidencia: Comparación de los valores experimentales (símbolos,  $N_{eff} = 100$ ,  $F_{eff} = 1,0 \pm 0,1$  J/cm<sup>2</sup>) con el modelo SPP (líneas punteadas) y con el modelo Rugosidad-SPP (líneas continuas).

Un obstáculo para aplicar el modelo SPP modificado basado en la rugosidad es que requiere de materiales que sean poco absorbentes (ver. Subsec. 2.4.1). El acero<sup>5</sup> es un material fuertemente absorbente (es decir,  $\epsilon_i$  es grande) y, por lo tanto, no cumple la condición necesaria para que se produzca propagación en el SPP:  $|\epsilon_r| \gg |\epsilon_i|$ . Para abordar este problema, nuestros colaboradores en el IEM-CSIC han seguido una aproximación común[Rivo4; Sano6] en la que se reemplaza la función dieléctrica del metal por una efectiva de la forma<sup>6</sup>  $\text{Re}[k_{SPP}(\epsilon_r, \epsilon_i)] = \text{Re}[k_{SPP}(\epsilon_r', 0)]$ . Los resultados se muestran en la Fig. 7.4(b). Los parámetros de rugosidad empleados para el cálculo de  $\Lambda_{FM}^+$  son los obtenidos experimentalmente mediante AFM en la zona irradiada con  $N_{eff} = 10$  ( $\delta_{FM} = 59$  nm,  $\sigma_{FM} = 390$  nm). Para el caso de  $\Lambda_{BM}^+$ , se ha usado  $\sigma_{BM} = \sigma_{FM}$  y se ha dejado  $\delta_{BM}$  como parámetro de ajuste. Tal como se muestra en la gráfica, en contraste con la predicción del modelo SPP simple, los periodos generados por el modelo de rugosidad-SPP se aproximan mucho más a los periodos experimentales.

Finalmente, como trabajo adicional todavía sin publicar, hemos realizado un estudio sobre la dinámica de la reflectividad. Hemos irradiado acero con un pulso láser de 100 fs y hemos utilizando tanto la técnica de microscopía con resolución de femtosegundos (FSM, *cfr.* Subsec. 3.2.2) como el sistema de reflectividad en tiempo real (RTRM, *cfr.* Subsec. 3.2.3). Los resultados de los experimentos FSM se

<sup>5</sup> Experimentalmente, nuestra muestra de acero a  $\lambda = 800$  tiene una constante dieléctrica de:  $\epsilon_{acero} = -6,767 + i19,299$ .

<sup>6</sup> De este modo la oscilación del plasma es equivalente y se cumple la condición para que se produzca la propagación del SPP.

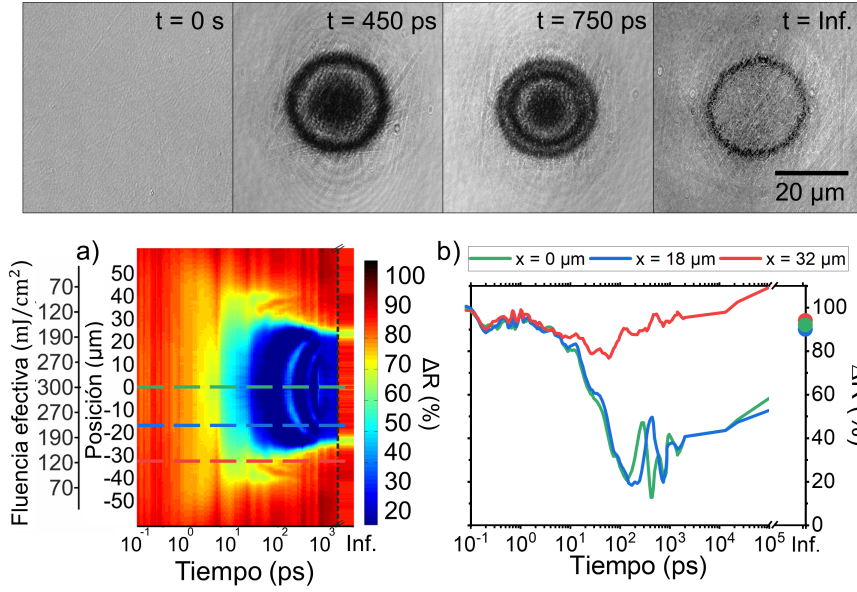


Figura 7.5: Estudio de la dinámica de reflectividad de la superficie del acero al irradiar con un pulso láser,  $F_{eff} = 300 \text{ mJ/cm}^2$ , mediante la técnica de microscopía con resolución de femtosegundos, *FSM*. (arriba) Imágenes ópticas de la superficie a los retardos temporales indicados. (a) mapa con la evolución de la reflectividad en función del tiempo y del espacio obtenido tal como se explica en el texto. (b) evolución de la reflectividad en las posiciones  $x = [0, 18, 32] \mu\text{m}$ , indicadas como líneas discontinuas de (a), en los mismos colores.

muestran en la Fig. 7.5. Recordemos que en *FSM* se capturan una serie de imágenes instantáneas de reflectividad con resolución temporal de  $\approx 200 \text{ fs}$  a diferentes retardos temporales respecto de la llegada del pulso de excitación. Hemos registrado la evolución de la reflectividad desde las decenas de fs hasta los 100 ns.

En la fila superior de la Fig. 7.5 se muestran cuatro imágenes representativas a diferentes retrasos temporales entre el pulso de muestreo y el de excitación. En cada imagen se realiza un perfil radial. Este perfil nos otorga información sobre variación de la reflectividad en el espacio para un retraso temporal dado. Si tomamos los perfiles de todas las imágenes (incluyendo las que se muestran en la Fig. 7.5(arriba)), y las ordenamos cronológicamente, se reconstruye la evolución de la reflectividad espacial en función del tiempo. Esta evolución de la reflectividad se muestra en la Fig. 7.5(a) en forma de mapa de color. Aquí, el eje horizontal representa el tiempo y el eje vertical la posición. Adicionalmente, dado que la fluencia pico es conocida, puede asociarse al eje vertical una fluencia local. Por último, el falso color representa la reflectividad. En la Fig. 7.5(b) se grafica la dinámica de reflectividad en tres posiciones distintas ( $x = [0, 18, 32] \mu\text{m}$ ) para todas las imágenes. Se asocian estas posiciones mediante líneas discontinuas en el mapa de color de Fig. 7.5(a).

En los primeros picosegundos de la Fig. 7.5(a) cerca de la fluencia pico (líneas verdes en (a) y en (b)), se observa una disminución de reflectividad cercana al 85 %, que se puede atribuir al calentamiento de los electrones libres (disminución del recorrido libre medio).[Wan92] El descenso continúa entre 2 ps y 10 ps. Esto es consistente con los tiempos característicos de acoplo electrón-fonón (*cfr.* Subsec. 2.1.2), proceso en el que se cede energía a la red haciendo que esta se caliente. La siguiente caída de reflectividad entre los 10 y los 100 ps, muy acentuada, se corresponde a la fusión del material. Durante este proceso, el frente de la intercara sólido-líquido avanza hacia el interior.

A continuación, parte del material es evaporado en forma de capa o burbuja de vapor semitransparente. Al interferir la luz en esta burbuja se producen *anillos de Newton transitorios* (*cfr.* Subsec. 2.2.1.1). Se muestran estos anillos transitorios para los tiempos  $t = 450$  ps, y  $t = 750$  ps (ver Fig. 7.5(arriba)). Como cabe esperar, el espesor de la burbuja aumenta con el paso del tiempo permitiendo un mayor número de reflexiones internas, lo que propicia la formación de más anillos de Newton. Estamos trabajando actualmente para estimar a partir de las franjas características de los anillos de Newton la velocidad de expansión del material. Finalmente, podemos observar en el estadio último de la zona irradiada (franja *Inf.* del mapa y círculos en la gráfica) un área ablacionada que abarca la posición  $\pm 25 \mu\text{m}$ .

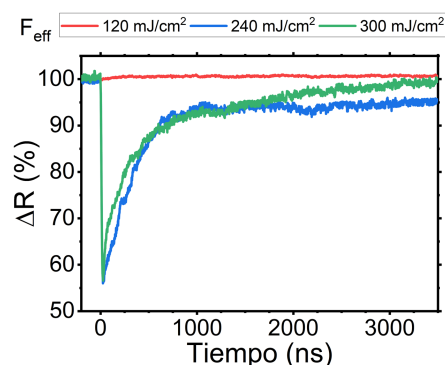


Figura 7.6: Gráfico con la evolución de la reflectividad en tiempo real para distintas fluencias efectivas:  $F_{\text{eff}} = [300, 240, 120] \text{ mJ/cm}^2$ .

De forma complementaria, hemos obtenido trazas de reflectividad en tiempo real y en una ventana de varios microsegundos (con una resolución temporal de  $\approx 10 \text{ ns}$ )<sup>7</sup> haciendo uso del sistema RTRM. Los resultados se muestran en la Fig. 7.6. Se han seleccionado trazas con las dinámicas de reflectividad en distintas fluencias ( $F_{\text{eff}} = [300, 240, 120] \text{ mJ/cm}^2$ ). El objetivo es observar la dinámica de la reflectividad en tiempos mucho más largos a los investigados mediante FSM. Podemos correlacionar las curvas de la Fig. 7.6 con las que se muestran en Fig. 7.5(b) y las líneas discontinuas en la Fig.

<sup>7</sup> Como se ha mostrado en la Subsec. 3.4.3, la resolución temporal de la técnica es de 1 nm. Esto es válido para ventanas temporales de aproximadamente 100 ns. En los experimentos que se muestran en la Fig. 7.6 la ventana temporal para el registro de la señal es de varios miles de  $\mu\text{s}$ , viéndose así afectada la resolución temporal, que aumenta hasta los 10 ns.



7.5(a). Los resultados son consistentes: en todas las gráficas se observa una bajada fuerte de reflectividad a fluencias altas. El valor mínimo de reflectividad que se alcanza con RTRM es muy similar al mínimo que se logra con FSM<sup>8</sup>: para la zona afectada en  $\Delta t = 100$  ns se obtiene  $R_{FSM}(\Delta t = 100 \text{ ns}) \approx 60\%$  y  $R_{RTRM}(\Delta t = 100 \text{ ns}) \approx 65\%$ . Por la diferencia entre las técnicas, este descenso de la reflectividad mediante el registro con RTRM parece casi instantáneo (en contraste con el mostrado en el mapa de la Fig. 7.5(a). Sin embargo, esta técnica permite registrar la evolución de la reflectividad en tiempos mucho más largos. Mediante las curvas de RTRM para  $F_{eff} = [300, 240] \text{ mJ/cm}^2$  se observa que cuando  $\Delta t = 100$  ns el material se encuentra en fase líquida (consistente con lo que nos indica la técnica de FSM) y cómo, a partir de ahí, comienza a enfriarse lentamente. Ello se manifiesta mediante el aumento paulatino de la reflectividad hasta, finalmente, resolidificarse.

En conclusión, en este trabajo en acero se ha analizado la asimetría en la rugosidad de superficie que se produce al irradiar una muestra de acero de forma oblicua. Hemos visto el *efecto pluma* para la formación de LIPSS según desplazamos la muestra en un sentido u otro. Se ha estudiado asimismo la dependencia de la fluencia efectiva como umbral para formar LIPSS. Se ha expandido el modelo de rugosidad-SPP, introducido en el capítulo anterior, a materiales metálicos absorbentes mediante el uso de una constante dieléctrica efectiva con componente imaginaria nula. Por último, mediante microscopía con resolución de fs se ha realizado un estudio de la dinámica del proceso de ablación al irradiar la superficie del acero con un pulso láser.

### 7.3 APORTACIÓN PERSONAL

El doctorando ha realizado todos los experimentos y todos los análisis de los resultados que aquí se muestran. Ha diseñado todas las figuras, y contribuido en la redacción del artículo que soporta estas investigaciones. Ha sido partícipe del estudio con el modelo plasmónico teniendo en cuenta la rugosidad de superficie. El desarrollo de los cálculos y su implementación han sido realizados con el grupo de *Espectroscopía de Superficie y Fotónica de plasmones superficiales* del IEM-CSIC.

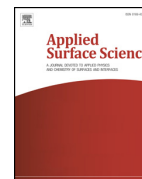
<sup>8</sup> Debe tenerse en cuenta que la diferencia en los valores absolutos de la reflectividad se debe al uso de dos longitudes de onda central distintas, pues en RTRM iluminamos con  $\lambda_{RTRM} = 532 \text{ nm}$  y en FSM con  $\lambda_{FSM} = 400 \text{ nm}$ .





Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apsusc](http://www.elsevier.com/locate/apsusc)

Full length article

## Tuning the period of femtosecond laser induced surface structures in steel: From angled incidence to quill writing



Yasser Fuentes-Edfuf<sup>a,\*</sup>, José A. Sánchez-Gil<sup>b</sup>, Marina Garcia-Pardo<sup>a</sup>, Rosalía Serna<sup>a</sup>, George D. Tsididis<sup>c</sup>, Vincenzo Giannini<sup>b</sup>, Javier Solis<sup>a</sup>, Jan Siegel<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Laser Processing Group, Instituto de Optica (IO-CSIC), Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Serrano 121, 28006 Madrid, Spain

<sup>b</sup> Instituto de Estructura de la Materia (IEM-CSIC), Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Serrano 121, 28006 Madrid, Spain

<sup>c</sup> Institute of Electronic Structure and Laser (IESL), Foundation for Research and Technology (FORTH), N. Plastira 100, Vassilika Vouton, 70013 Heraklion, Crete, Greece

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Femtosecond laser  
Laser-induced periodic surface structure  
LIPSS  
Surface plasmon polariton  
Quill writing  
Roughness

### ABSTRACT

Exposure of metal surfaces to multiple ultrashort laser pulses under certain conditions leads to the formation of well-defined periodic surface structures. We show how the period of such structures in steel can be tuned over a wide range by controlling the complex interaction mechanisms triggered in the material. Amongst the different irradiation parameters that influence the properties of the induced structures, the angle of incidence of the laser beam occupies a prominent role. We present an experimental and theoretical investigation of this angle dependence in steel upon irradiation with laser pulses of 120 fs duration and 800 nm wavelength, while moving the sample at constant speed. Our findings can be grouped into two blocks. First, we observe the spatial coexistence of two different ripple periods at the steel surface, both featuring inverse scaling upon angle increase, which are related to forward and backward propagation of surface plasmon polaritons. To understand the underlying physical phenomena, we extend a recently developed model that takes into account quantitative properties of the surface roughness to the case of absorbing metals (large imaginary part of the dielectric function), and obtain an excellent match with the experimentally observed angle dependence. As second important finding, we observe a *quill writing* effect, also termed non-reciprocal writing, in form of a significant change of the ripple period upon reversing the sample movement direction. This remarkable phenomenon has been observed so far only inside dielectric materials and our work underlines its importance also in laser surface processing. We attribute the origin of symmetry breaking to the non-symmetric micro- and nanoscale roughness induced upon static multiple pulse irradiation, leading to non-symmetric modification of the wavevector of the coupled surface plasmon polariton.

### 1. Introduction

The interest in material processing with ultrafast lasers has risen enormously over the past decades due countless applications in technology and industry. Also for the particular case of metals, this strategy has allowed its functionalization in an unprecedented manner including, amongst others, the fine control of surface wettability, the significant reduction in friction and wear, or the fabrication of materials with tailored optical or electrochemical properties. These applications are only a glimpse of what can be achieved with this technology [1–6].

Many of the strategies used to fabricate functional structures with sub-micrometer feature sizes are based on an indirect structuring mechanism, rather than engraving the structure by direct writing. When a material surface is exposed to laser light under certain conditions in

terms of pulse number, pulse duration, fluence, and light polarization, it is possible to fabricate self-organized surface structures, known as Laser Induced Periodic Surface Structures (LIPSS) [7]. LIPSS can be fabricated in metals [8–12], semiconductors [13–15], dielectrics [6,16–18], which has generated an enormous interest in the scientific community in order to unravel the underlying mechanisms, as well as in industry because of the countless applications that are foreseen for these structures. Amongst the variety of different structure types that can be fabricated, the most common ones are the so-called ripples (parallel lines with a period near the laser wavelength usually perpendicular to its polarization), grooves (parallel lines with supra-wavelength period orientated parallel to the polarization), and spikes (disordered supra-wavelength cone-like structures) [13].

For the specific case of ripples, it is known that their period can be

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [y.fuentes@csic.es](mailto:y.fuentes@csic.es) (Y. Fuentes-Edfuf), [j.siegel@csic.es](mailto:j.siegel@csic.es) (J. Siegel).

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.106>

Received 16 April 2019; Received in revised form 14 June 2019; Accepted 13 July 2019

Available online 15 July 2019

0169-4332/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

controlled up to a certain extent by changing the angle of incidence [11,15,19]. Assuming a simple scatter model for the incident laser light interfering with the light scattered at the surface, the following expression is obtained [20]:

$$\Lambda^{\pm} = \frac{\lambda}{1 \mp \sin \theta} \quad (1)$$

where  $\theta$  is the angle of incidence with respect to the surface normal and  $\lambda$  the laser wavelength. Notably, this model predicts two ripple periods  $\Lambda^+$  and  $\Lambda^-$  when irradiating at oblique incidence, which indeed has been observed experimentally in a variety of materials. Yet, the experimentally observed period values were found to obey Eq. (1) only for the specific case of semiconductors [15,19]. For metals, the simple scattering model needs to be modified by taking into account the propagation of surface plasmon polaritons (SPP) at the surface, which yields [21,22]:

$$\Lambda^{\pm} = \frac{\lambda}{\text{Re}[\eta] \mp \sin \theta} \quad (2)$$

where  $\text{Re}[\eta]$  is the real part of  $\eta$ , and  $\eta = [\epsilon_{\text{air}}\epsilon_{\text{metal}}/(\epsilon_{\text{air}} + \epsilon_{\text{metal}})]^{1/2}$  being the effective refractive index of the air-metal interface.  $\epsilon_{\text{air}}$  and  $\epsilon_{\text{metal}}$  are the dielectric functions of air and metal, respectively.

Although the vast majority of experimental studies is performed at normal incidence [23–30], some studies are performed at oblique incidence [15,19,22,31–33]. Interestingly, to the best of our knowledge, none of the experimentally determined ripple periods at elevated angles of incidence match the values predicted by either of the Expressions (1) or (2). Numerous attempts to explain this discrepancy have been made, proposing modifications to the model. These include a transient change of  $\epsilon_{\text{metal}}$  during laser irradiation [23], the occurrence of complex hydrodynamics taking place after laser-induced melting [13], as well as a modification of  $\text{Re}[\eta]$  by introducing an additional interface layer, whose optical properties are estimated by the Maxwell-Garnett theory of effective media [22,34]. Moreover, Ionin et al. introduced a modification to the model, based on the scattering of SPPs on surface relief features with a certain relief height, which predicts a corresponding shift of the SPPs' dispersion curve [35]. Their results obtained in silicon showed indeed a qualitative agreement of the model with their experimental data in terms of a trend that the period is reduced as a function of relief height, although no quantitative match was obtained. Very recently, we have introduced a related approach, based on the significant modification of the SPP wave vector by the presence of the surface roughness induced during multiple laser pulse irradiation, characterized by specific roughness parameters [36]. In that work, focusing on the ripple formation process in copper, we have introduced a model that takes into account the influence of the specific roughness properties on the SPP wave vector, and which is able to correctly describe the experimentally observed ripple periods.

In the present work, we perform a systematic study of the formation of ripples in steel upon irradiation with fs laser pulses, exploring the influence of a number of experimental parameters, with particular emphasis on the angle dependence and the writing direction. Moreover, we apply our recently developed model based on the modification of the SPP wave vector by the surface roughness to the experimental data.

## 2. Materials and methods

The samples used were made of commercially available steel 1.7131 (16MnCr5), mirror-polished down to a root mean square roughness  $R_{\text{RMS}} < 20$  nm. Laser irradiation was performed with an amplified, Ti:sapphire laser providing 120 fs pulses at 800 nm wavelength and 100 Hz repetition rate. The p-polarized beam was sent through a half-wave plate and a polarizing beam cube to select the incident pulse energy, followed by a circular aperture with a diameter of  $\phi_1 = 3.5$  mm (or in certain occasions  $\phi_2 = 5$  mm) and a spherical lens of focal length  $f = 150$  mm to focus the beam onto the sample surface. The Gaussian

beam diameter (spot size) at  $1/e^2$ , determined at the sample surface using a method proposed by Liu [37], was  $d_{x1} = 59 \mu\text{m}$  or  $d_{x2} = 44 \mu\text{m}$  (for the apertures  $\phi_1$  or  $\phi_2$ , respectively). The sample was mounted on a rotation stage in order to select the angle of incidence  $\theta$ . Most experiments were performed by exposing the sample to laser pulses at constant pulse repetition rate (100 Hz) while moving the sample at a specific velocity. The effective pulse number per unit area for a given spot size and sample speed  $v$  was defined as  $N_{\text{eff}} = d_x(\theta) \cdot 100 \text{ Hz}/v$ , with typical speeds in the range of 0.1 mm/s - 2 mm/s. Two scan directions were used. The initial scan direction was from right-to-left, defined hereafter as Forward Movement (FM), and the same set of experiments was repeated with the inverted scan direction left-to-right defined hereafter as Backward Movement (BM). For the specific results shown in Fig. 6, relatively large areas needed to be fabricated which was achieved by writing an array of parallel lines in FM mode with a line spacing of  $s = 65 \mu\text{m}$ , which was determined empirically as the optimum spacing for fabricating homogeneous ripples. In this case, aperture  $\phi_1$  was used, leading to a small pulse overlap between lines, which was taken into account as  $N_{\text{eff},2D} = \pi/4 \cdot d_{x1}(52^\circ) \cdot 100 \text{ Hz}/(v \cdot s)$ .

Since for oblique incidence the spot size is elliptic and larger than for normal incidence, the incident pulse energy needed to be increased in order to obtain the same  $F$  value. To this end, the long spot axis was determined as  $d_x(\theta) = d_y/\cos(\theta)$ , with the short axis being constant. It is important noticing that the absorbed fraction of the laser pulse energy is also angle dependent due to the corresponding dependence of the Fresnel reflection coefficient. This was taken into account by formulating an effective fluence  $F_{\text{eff}} = (1 - R(\theta)) \cdot 8E \cdot \cos(\theta)/(\pi \cdot d_y^2)$ . The angle dependent reflectivity and dielectric functions of the material were measured via spectral ellipsometry. All experiments were performed in ambient air. The surface morphology was characterized with scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy (OM). Ripple periods were determined via performing Fast Fourier Transformation (FFT) analysis of the corresponding microscope images and the error extracted corresponds to two times the standard deviation of a Gaussian fit to the first order of the FFT, as explained in more detail in the Appendix A. The surface topography of the structures was measured with an atomic force microscope (AFM) operating in tapping mode and the surface roughness values were determined via statistical analysis using the freeware Gwyddion.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Angle dependence of the ripple period

The angle dependence of the ripple period was investigated for a constant pulse number  $N_{\text{eff}} = 100$  and effective fluence  $F_{\text{eff}} = 1.0 \text{ J/cm}^2$  and selected results are shown in form of SEM images in Fig. 1. For  $\theta = 0^\circ$ , well-pronounced ripples with a period  $\Lambda = 0.7 \pm 0.2 \mu\text{m}$  and orthogonal orientation with respect to the laser polarization are formed, decorated with small droplets of nanometer size. As predicted by Eq. (2), for higher angle values this single period splits into a long period  $\Lambda^+$  and a short period  $\Lambda^-$ , which is especially evident at  $\theta = 40^\circ$  and  $\theta = 52^\circ$ . A look to the higher magnification images reveals a significant decrease of  $\Lambda^-$  compared to  $\Lambda(0^\circ)$ .

Fig. 2 displays the evolution of the experimentally determined ripple periods  $\Lambda^+$  and  $\Lambda^-$  as a function of angle  $\theta = [0, 10, 20, 30, 40, 52, 60]^\circ$ . The figure also includes, in form of dashed lines, the periods  $\Lambda_{\text{SPP}}^+$  and  $\Lambda_{\text{SPP}}^-$  predicted by the simple SPP model in eq. (2), using  $\text{Re}[\eta] = 1.01$  calculated using the dielectric functions for steel and air. An increasing trend for  $\Lambda^+$  and decreasing trend for  $\Lambda^-$  can be observed, as expected for the angle dependence. Whereas an apparently good quantitative agreement is obtained for  $\Lambda^-$ , the absolute values of  $\Lambda^+$  at higher angles are significantly below those predicted by the model (cf. Eq. (2)). As mentioned in the introduction, this deviation is generally observed in metals and numerous models have been proposed to correct for it [13,22,23,34], including our

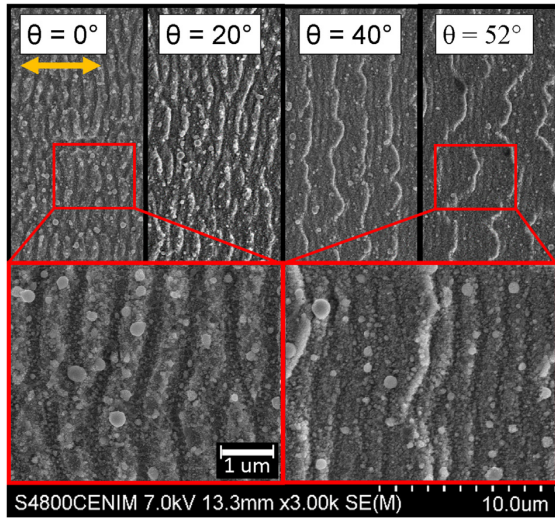


Fig. 1. SEM images of ripple structures formed in steel at  $F_{eff} = 1.0 \pm 0.1 \text{ J/cm}^2$  and  $N_{eff} = 100$ . Top row: Structures obtained at different angles of incidence  $\theta$ , indicated in each frame. The laser polarization orientation is indicated by the double-headed arrow. Bottom row: Higher magnification images of the areas marked in the corresponding images above ( $\theta = 0^\circ$  (left) and  $\theta = 52^\circ$  (right)).

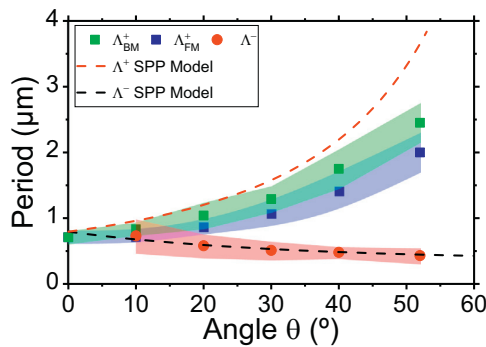


Fig. 2. Ripple periods as a function of the angle of laser incidence when moving the sample. The effective pulse number and fluence are respectively  $N_{eff} = 100$  and  $F_{eff} = 1.0 \pm 0.1 \text{ J/cm}^2$ . Symbols correspond to experimental data for  $\Lambda^+$  (blue and green squares) and  $\Lambda^-$  (red circles). Shaded areas indicate the experimental error in ripple determination (see experimental section). The two values per angle for  $\Lambda^+$  correspond to the different values obtained when moving the sample along different directions, denominated  $\Lambda_{BM}^+$  and  $\Lambda_{FM}^+$ . Dashed curves correspond to the values  $\Lambda_{SPP}^+$  and  $\Lambda_{SPP}^-$  calculated with the simple SPP model using Eq. (2) (black: short period, red: long period).

recently introduced model based on a roughness-mediated change of the SPP wave vector [36].

### 3.2. Quill writing: non-reciprocal ultrafast laser writing

The reader will have noticed that in Fig. 2 two values per angle are plotted for the  $\Lambda^+$ , namely  $\Lambda_{BM}^+$  and  $\Lambda_{FM}^+$ , corresponding respectively to the backward and forward movement direction of the sample upon scanning. This reflects the experimental fact that significant differences in the ripple period are observed when reversing the movement direction of the sample. As can be seen in the figure, this effect is observed only for oblique incidence and increases with angle. An illustrative example is shown in Fig. 3. Irradiations were performed at  $\theta = 52^\circ$ ,  $F_{eff} = 1.0 \pm 0.1 \text{ J/cm}^2$  with a sample movement velocity of

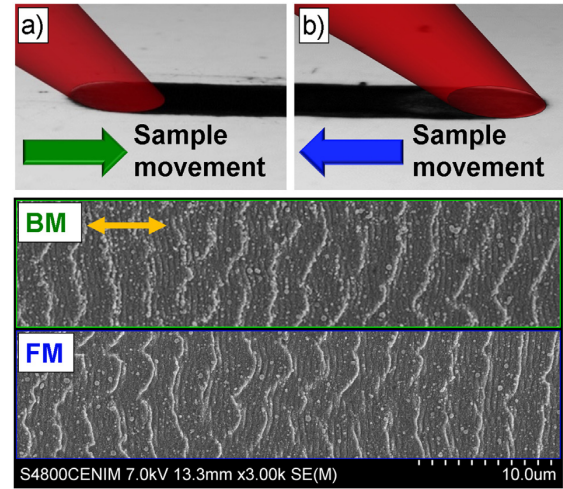


Fig. 3. Top row: Schemes of the irradiation configuration at 100 Hz repetition rate while moving the sample in different directions. Middle and Bottom: BM and FM correspond to SEM images of structures written while moving the sample either to the right (BM) or to the left (FM) under otherwise identical conditions ( $N_{eff} = 100$ ,  $F = 1.0 \pm 0.1 \text{ J/cm}^2$ ,  $\theta = 52^\circ$ ). The two-head arrow represents the polarization direction.

$v = 0.104 \text{ mm/s}$ , which corresponds to  $N_{eff} = 100$  for the pulse repetition rate used (100 Hz). The initial scan direction from left-to-right (Fig. 3a), defined hereafter as Backward Movement (BM), was inverted to right-to-left (Fig. 3b), defined as Forward Movement (FM). In both cases, ripples with similar appearance and two different periods were formed, as can be seen in the SEM images (cf. Fig. 3). However, performing Fourier transformations on the SEM images reveals a systematic shift of the position of the first order between FM and BM for oblique angles of incidence, as can be seen in Fig. 2.

The resulting period values obtained for  $\theta = 52^\circ$  are  $\Lambda_{BM}^+ = 2.4 \pm 0.3 \mu\text{m}$  and  $\Lambda_{FM}^+ = 2.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$ . One may argue that the difference might lie within the error in the determination of the period via FFT, and thus attribute the observed deviation to a mere statistical fluctuation. However, this possibility can be ruled out since we have repeated the same experiment many times, as well as explored different  $N_{eff}$  values, systematically observing  $\Lambda_{BM}^+ > \Lambda_{FM}^+$ .

Such behavior, when the properties of a written surface structure depend on the writing direction, is unusual. In the field of laser writing, a similar direction dependence has been observed already in subsurface writing of optical waveguides inside glasses, first reported by Kazansky et al. [38,39]. The authors have coined the term “non-reciprocal writing” or “quill writing” in analogy to the different appearance of letters when writing with a quill and ink from left-to-right or right-to-left. The authors attributed this effect in their specific case to a pulse front tilt of the focused laser beam, which is often present in experimental systems due to minor misalignments of optical components. This tilt in the intensity distribution in the front of the incident pulse causes a certain asymmetry in plasma distribution upon focusing the pulse inside the material, even at normal incidence [38]. Non-reciprocal writing has also been observed upon surface processing, although it has not been explicitly named using the terms mentioned above. Ionin et al. employed fs laser beam shaping to generate an asymmetrical spatial fluence distribution, which allowed the fabrication of different types of nano- and microstructures at normal incidence, just by changing the scanning direction [40]. Likewise, non-reciprocal writing of self-organized surface structures in silicon has been reported recently without using the terminology coined by the Kazansky group [15].

While the results reported in the present work are fully consistent with the quill writing effect observed by Kazansky et al. [38] and Ionin



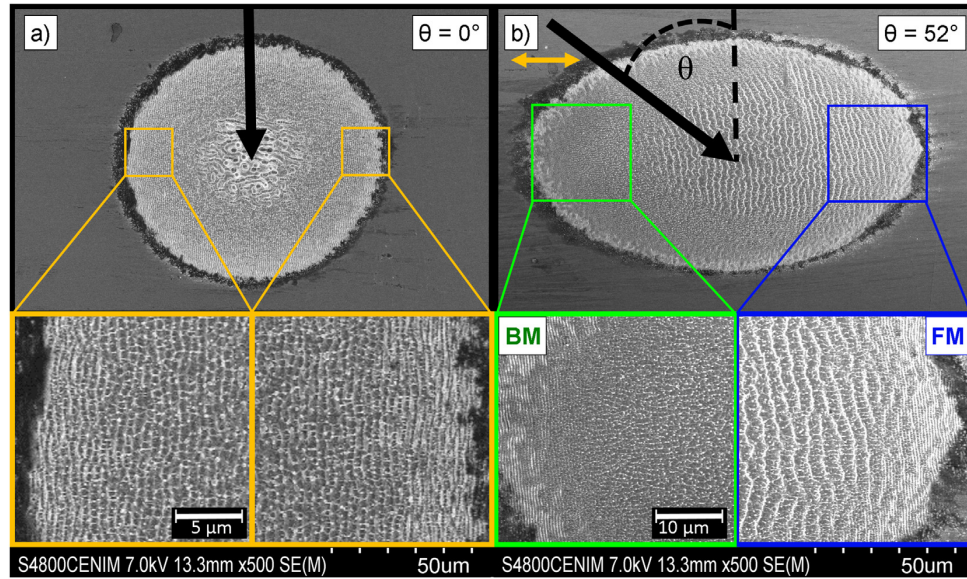


Fig. 4. SEM images of static irradiation at two different angles of incidence with  $N = 100$ ,  $F_{\text{eff}} = 1.0 \pm 0.1 \text{ J/cm}^2$ . (a)  $\theta = 0^\circ$ , (b)  $\theta = 52^\circ$ . The bottom images are magnified areas from the left and right part of the irradiated area. The orange two-head arrow represents the polarization. The arrows indicate the direction/angle of incidence of the laser pulses.

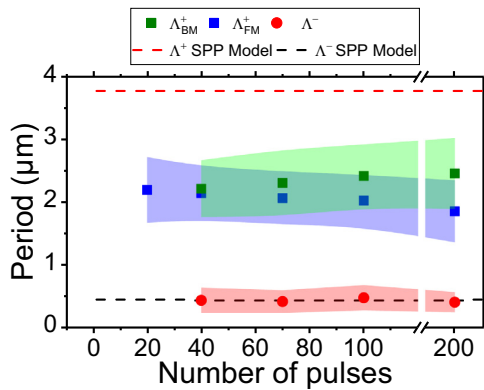


Fig. 5. Plot of the experimentally measured ripple periods  $\Lambda_{\text{BM}}^+$ ,  $\Lambda_{\text{FM}}^+$  and  $\Lambda^-$  at a fixed angle of incidence  $\theta = 52^\circ$  as a function of pulse number  $N_{\text{eff}}$  for a moving sample. The irradiations were performed at  $F_{\text{eff}} = 1.0 \pm 0.1 \text{ J/cm}^2$ . Green squares (backward movement) and blue squares (forward movement) correspond to long periods. For the short period (red circles) a single value is obtained for both scan directions. The shaded regions mark the experimental error in the determination of the period from the FFT. Dashed lines represent the periods  $\Lambda_{\text{SPP}}^+$  (red) and  $\Lambda_{\text{SPP}}^-$  (black) predicted by the simple SPP Model.

et al. [40] (the period depends on the scan direction), we have found that in our case the underlying origin is different from that reported previously. When processing the surface of a strongly absorbing material at normal incidence, a possible pulse front tilt has only a minimal effect for a symmetric plasma distribution, because of its shallow thickness of only a few tens of nanometers. Likewise, using a radially symmetric Gaussian intensity profile, as in our case, does not provide the required asymmetry for non-reciprocal surface writing. The same holds for a situation in which the sample is moved at constant velocity, since the laser-induced roughness distribution, which increases with pulse number, is symmetric along the axis of the electric field vector and a  $180^\circ$ -change of scan direction leaves the system invariant. However, the situation changes when processing at oblique incidence, since the laser-induced roughness distribution becomes asymmetric, as

we will show next.

Fig. 4 shows a comparison of two areas exposed to  $N = 100$  laser pulses at  $F_{\text{eff}} = 1.0 \pm 0.1 \text{ J/cm}^2$ , at two different angles of incidence, without scanning the sample. For normal incidence ( $\theta = 0^\circ$ ), the morphology distribution is symmetric with respect to both, the horizontal and vertical axes, as can be seen in the main frame and the magnified regions. This suggests that upon sample scanning along the horizontal axis ripples with the same period will be obtained, independently from the direction. However, for  $\theta = 52^\circ$ , symmetry is only observed along with respect to the horizontal axis but is broken with respect to the vertical axis. The pronounced differences in morphology between the left and the right part of the laser-modified areas can be clearly seen in the magnified regions. While the left part of the spot is composed essentially of vertical ripples of type  $\Lambda^-$  at the outmost region and horizontally aligned ripples of different origin (not discussed further) towards the spot center, the right part of the spot features a mirrored morphology but is superimposed with vertical ripples of type  $\Lambda^+$ . This asymmetry in morphology is the origin of the *quill writing* effect upon ripple fabrication when moving the sample, leading to the different periods shown in Fig. 3.

It is well known that the ripple period can be influenced by the pulse number, even for experiments performed at normal incidence [41]. In order to investigate the influence of the pulse number on the ripple period in presence of the *quill writing* effect upon dynamic irradiation, we have performed a corresponding experiment at oblique incidence and for both scan directions. The results are plotted in Fig. 5. At the pulse number threshold for ripple formation ( $N_{\text{eff}} = 20$ ,  $v = 0.479 \text{ mm/s}$ ), a single period value is obtained,  $\Lambda^+ = 2.2 \mu\text{m}$ , with  $\Lambda^-$  ripples being absent. As the pulse number increases to  $N_{\text{eff}} = 40$ ,  $\Lambda^-$  ripples appear with a period of about  $0.45 \mu\text{m}$ . In addition, the  $\Lambda^+$  period splits into two, a slightly larger one for backward movement  $\Lambda_{\text{BM}}^+$  and a smaller one for forward movement  $\Lambda_{\text{FM}}^+$ . The difference between both values increases continuously, amounting to a maximum of  $\Delta\Lambda^+ = 0.6 \mu\text{m}$  at  $N_{\text{eff}} = 200$ . This result shows that the *quill writing* effect is enhanced for higher pulse numbers and reminds of the *quill writing* effect in bulk glasses, in which this effect increases as a function of front pulse tilt [42]. Note that in Fig. 5 both  $\Lambda^+$  periods always stay well below the value predicted by the simple plasmonic model (red dashed line),

demonstrating that the overall deviation from the model is not a pulse number effect. Concerning  $\Lambda^-$ , no evidence of period splitting can be observed and the experimental value matches well the predictions from the simple plasmonic model (black dashed line). A possible explanation for this apparent match with the simple model is the fact that a possible deviation would always be a relative deviation and therefore not show up for the small period values in that case. For instance, for  $\Lambda^+$  the deviation from the model is  $\Delta\Lambda^+ = (3.8\ \mu\text{m} - 2.2\ \mu\text{m})/3.8\ \mu\text{m} = 1.6\ \mu\text{m} = -42\%$ . Applying this percentage to the short period, we would expect  $\Lambda^- = 0.45\ \mu\text{m} + 42\% = 0.64\ \mu\text{m}$ . This expected value lies just within the error bar of the experimental data ( $\Lambda^- = 0.45\ \mu\text{m} \pm 0.2\ \mu\text{m}$ ). We can therefore not unambiguously state that the simple SPP model is valid for the short period.

### 3.3. Roughness-mediated SPP propagation

As we have recently shown for LIPSS formation in Cu [36], the surface roughness induced by the laser pulses plays a major role in the ripple period obtained, namely, through a modification of the wave vector of the surface plasmon polariton. In order to investigate the possible presence of this effect in steel, we have performed AFM measurements recorded with a step size  $d = 20\ \text{nm}$  of regions processed at  $\theta = 52^\circ$  for different  $N_{\text{eff}}$  values. Fig. 6 (top) shows as an example AFM profiles along the direction of laser polarization for  $N_{\text{eff}} = 10$  and  $N_{\text{eff}} = 20$ , corresponding respectively to below and above the ripple formation threshold. While an irregular topography with a superimposed nano-roughness can be observed in the former case, a periodic modulation with less roughness has emerged in the latter. We have analyzed the AFM maps for all  $N_{\text{eff}}$  values and extracted the corresponding RMS height  $\delta_{\text{nano}}$  of the nano-roughness for those maps featuring no periodic modulation, whereas for  $N_{\text{eff}} \geq 20$ , the modulation depth (peak-valley) of the ripples is displayed. The results displayed in Fig. 6 (bottom) show that the first pulses increase the surface roughness gradually until the ripple formation threshold (open squares), leading to a considerable

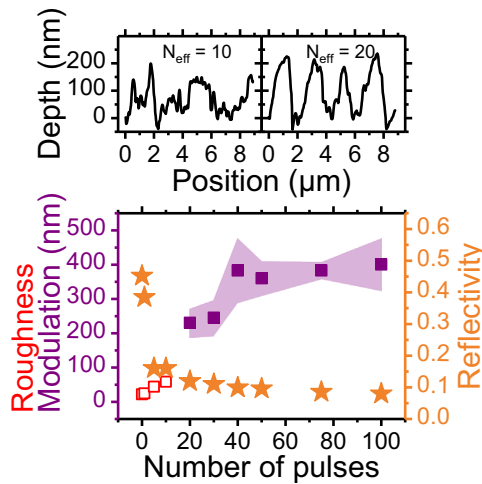


Fig. 6. (top) Depth profiles perpendicular to the ripple orientation extracted from AFM measurements of areas irradiated at  $F_{\text{eff}} = 1.0 \pm 0.1\ \text{J}/\text{cm}^2$  and  $\theta = 52^\circ$  incidence (see experimental section) for two different pulse numbers  $N_{\text{eff}}$ . (bottom) Evolution of the surface roughness/modulation depth (open and full square symbols, respectively) and surface reflectivity at 800 nm light illumination (star symbols) at  $\theta = 52^\circ$  incidence as a function of pulse number. The shaded region for the modulation depth indicates the experimental error in the determination of the period from the FFT, whereas the error bars for the other quantities is smaller than the corresponding symbol size. For  $N_{\text{eff}} = [1, 10]$ , no ripples are formed and the plotted data corresponds to the RMS height  $\delta_{\text{nano}}$  of the nano-roughness, whereas for higher values, the modulation depth of the ripples is displayed.

modulation depth (full squares). This figure also displays the evolution of the sample reflectivity for 800 nm p-polarized light incident at  $\theta = 52^\circ$  as a function of pulse number, measured by ellipsometry on the laser-irradiated areas. The purpose of this figure is to analyze a possible change in energy coupling of the p-polarized laser pulse as the pulse number increases. A very strong decrease from an initial high reflectivity of  $R = 0.45$  before irradiation down to  $R = 0.12$  occurs within the first 20 pulses, there almost stabilizing upon a further increase in pulse number. This behavior can be interpreted as a strong increase of energy coupling triggered by the first pulses, consistent with the observed increase of roughness that causes light scattering and coupling of SPPs.

With this detailed information on the emergence of surface roughness with increasing number of pulses, we calculate the roughness-induced modification of the SPP wavevector. Following Refs. [36, 43, 44], it can be expressed as:

$$\Delta k_{\text{SPP}} = \frac{\delta^2 \sigma^2}{2} \frac{|\epsilon_r|^{1/2}}{(\epsilon_r + 1)^2} \exp[-(k_{\text{SPP}}^{(0)})^2/4] \times \int_0^\infty k dk \frac{\alpha - \epsilon\alpha_0}{k^2 - (k_{\text{SPP}}^{(0)})^2} \exp\left[-\frac{k^2 \sigma^2}{4}\right] F(k, k_{\text{SPP}}^{(0)}, \sigma), \quad (3)$$

with

$$\epsilon_{\text{metal}} = \epsilon_r + i\epsilon_i, |\epsilon_r| \gg |\epsilon_i|, \text{ and } \alpha_0 = \left[k^2 - \left(\frac{\omega}{c}\right)^2\right]^{1/2},$$

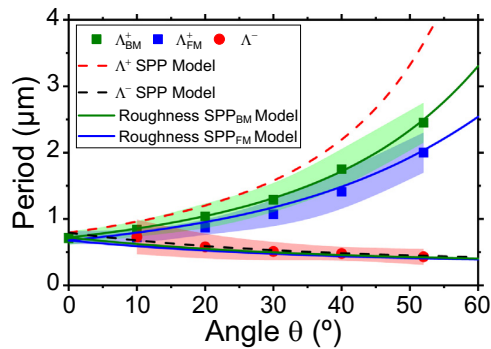
$$\alpha = \left[k^2 - \epsilon\left(\frac{\omega}{c}\right)^2\right]^{1/2}. \text{ This modifies the effective refractive index of the air-metal interface that has to be included in Eq. (2) in this manner:}$$

$$\text{Re}(\eta') = \text{Re}(\eta) + \Delta k_{\text{SPP}} \lambda / (2\pi). \quad (4)$$

Here, we consider surface roughness as a Gaussian-correlated, Gaussian statistics random process, characterized by the RMS height deviation  $\delta$  and by its correlation length  $\sigma$ , both described in more detail in Ref. [36]. Incidentally, it should be recalled that the Expression (3) has been obtained through surface roughness perturbation theory [43,45], fully justified for the deeply subwavelength surface roughness dealt with here ( $\delta_{\text{nano}}, \sigma_{\text{nano}} \ll \lambda$ ), but also assuming that the imaginary part of the dielectric function is much smaller than the real part [43],  $|\epsilon_r| \gg |\epsilon_i|$ , which does not hold for steel. Since we are interested only in the real part of the SPP wavevector, a common approach to do so formally [46,47] is to replace the actual dielectric function of steel by an effective one  $\epsilon'_{\text{metal}}$  with negligible absorption,  $\epsilon'_i = 0$ , and a real part  $\epsilon'_r = \epsilon'_{\text{metal}}$  that yields the same SPP wavevector at a planar steel surface:  $\text{Re}(\eta) = [\epsilon_{\text{air}} \epsilon'_{\text{metal}} / (\epsilon_{\text{air}} + \epsilon'_{\text{metal}})]^{1/2}$ .

Calculations have been performed for different angles of incidence and the results are shown in Fig. 7 together with the experimental data (already shown in Fig. 2). We have used the experimentally determined roughness parameters ( $\delta = 59\ \text{nm}$  and  $\sigma = 390\ \text{nm}$ , obtained under FM conditions) just before ripple formation (i.e. at  $N_{\text{eff}} = 10$ , see Fig. 6) for the calculation of the predicted  $\Lambda_{\text{FM}}^+$  and  $\Lambda_{\text{FM}}^-$  periods. A very satisfactory fit is obtained for both periods (Fig. 6, solid blue line), which strongly supports the validity of the roughness-induced SPP model to correctly describe LIPSS formation not only for metals with negligible absorption (small imaginary part of the dielectric function) such as Cu [36], but also for absorbing metals such as steel. A slightly better fit (not shown) can be obtained, when leaving one of the roughness parameters as fit parameters, yielding  $\delta = 65\ \text{nm}$  at fixed  $\sigma = 390\ \text{nm}$ . This could indicate that using the experimentally measured surface roughness at  $N_{\text{eff}} = 10$  underestimates the threshold pulse number at which the random roughness transforms into a periodic structure. It should be reminded here [36], that the criterion for determining the appropriate  $N_{\text{eff, thres}}$ -value for specific experimental conditions is using the highest  $N_{\text{eff}}$ -value that leads to a random nano-roughness, not featuring periodic structures, which in our case lies within the range  $N_{\text{eff}} = [10 - 20]$ .





**Fig. 7.** Ripple periods as a function of incidence angle: Comparison of experimental data (symbols, conditions as for Fig. 2) with the simple SPP model using Eq. (2) (black: short period, red: long period) (dashed lines) and the new model based on a roughness-mediated change of the SPP wave vector (solid lines). The roughness parameters used in the latter model were  $\delta = 59$  nm and  $\sigma = 390$  nm for FM (determined from AFM measurements) and  $\delta = 45$  nm and  $\sigma = 390$  nm for BM.

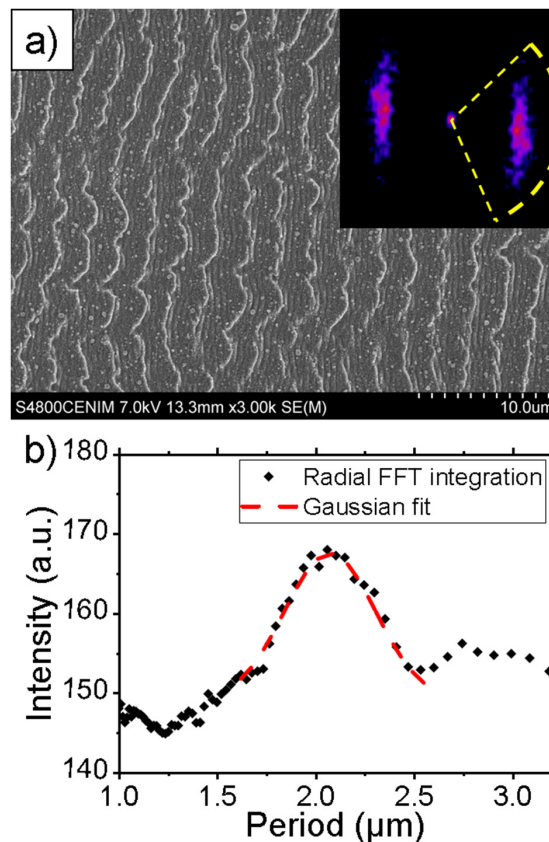
Another possible reason for a deviation from the calculated curve from the experimental data points is the fact that the experimental roughness parameters have been determined for a single angle only ( $\theta = 52^\circ$ ) and applied in the model to all angles. This very crude simplification ignores the possibility that different angles of incidence might lead to different surface roughness, even when keeping  $N_{\text{eff}}$  and  $F_{\text{eff}}$  constant.

The predicted  $\Lambda_{\text{BM}}^+$  and  $\Lambda_{\text{BM}}^-$  periods have been calculated by leaving the RMS height as a fit parameter and using the same correlation length value as determined experimentally for  $\Lambda_{\text{FM}}^+$ . Also here, a very good match of the model is observed, yielding a slightly lower RMS height for ripples obtained via backward movement ( $\delta = 45$  nm and  $\sigma = 390$  nm). Variations in the short ripple periods are consistent with the model, but too small to be properly discerned.

#### 4. Conclusions

We have investigated the influence of the angle of incidence on the formation of laser induced periodic surface structures in steel formed upon irradiation with ultrashort laser pulses while scanning the sample at different speeds. At an effective fluence of  $1 \text{ J/cm}^2$ , low spatial frequency periodic ripples decorated with nanoparticles are formed for effective pulse numbers of 20 or higher. The ripple period formed at normal incidence splits into two coexisting periods for oblique incidence, one that increases with angle and one that decreases. This inverse scaling behavior can be qualitatively understood in terms of forward and backward propagation of surface plasmon polaritons, which scales accordingly with the angle of incidence. For a quantitative description of the experimental period values we have extended our recently introduced model to absorbing metals (small imaginary part of the dielectric function), such as steel. The model is based on a surface roughness-induced modification of the SPP wave vector and the results demonstrate that it is able to successfully describe the experimental data.

We also report here, for the first time to the best of our knowledge, a subtle change in the ripple period formed at oblique incidence when



**Fig. 8.** a) SEM images of ripple structures at the steel surface. Inset: FFT of the image b) Plot of the distribution of ripple periods (black dots) obtained by radial integration of the FFT image intensity in the area delimited by yellow dashed line in a). The calculated Gaussian fit is represented by a red dashed line.

reversing the movement direction of the sample. We identify this phenomenon as the surface-equivalent process to the *quill writing* effect observed during subsurface writing of optical waveguides inside glasses, first reported by the Kazansky group. We explain the underlying mechanism that triggers the *quill writing* effect at the surface as a result of an asymmetry of the laser-induced roughness distribution at oblique incidence upon multiple pulse irradiation. This asymmetry leads to different values of the wave vector of the coupled surface plasmon polariton at the two sides of the laser spot, and therefore different ripples periods when scanning towards the direction of one side or the other.

## Acknowledgements

JSi, JSo and YF acknowledge the Spanish Ministry of Science,

## Appendix A

In order to determine the ripple periods, we have employed a systematic procedure to calculate both the mean value of the period distribution, and as well the distribution width. Two-dimensional Fast Fourier Transformations of SEM images and optical micrographs at moderate magnifications provide information about the presence of periodic structures. This two-dimensional analysis in the Fourier space was chosen, since it allows analyzing entire images instead of measuring individual periods in the original images and performing statistics, thus yielding more representative ripple values. Fig. 8(a) shows a representative SEM image together with its 2D-FFT. The two, relatively narrow and elongated intensity distributions in the FFT image correspond to the spatial frequencies of the coarse ripples

We perform a radial integration over the area containing the one of these distributions (yellow dashed lines at the figure inset). Then we plot the result in the spatial domain (see Fig. 8 b)) and perform a Gaussian fit over the distribution (red dashed line). The peak value of the Gaussian fit corresponds to the mean value of the ripple period. We take two standard deviations from the Gaussian fit as the characteristic width of the distribution of periods.

## References

- [1] J. Eichstädt, G.R.B.E. Römer, A.J.H. in't Veld, Towards friction control using laser-induced periodic surface structures, *Phys. Procedia* 12 (2011) 7–15, <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.03.099>.
- [2] J. Long, P. Fan, D. Gong, D. Jiang, H. Zhang, L. Li, M. Zhong, Superhydrophobic surfaces fabricated by femtosecond laser with tunable water adhesion: from lotus leaf to rose petal, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 9858–9865, <https://doi.org/10.1021/acsami.5b01870>.
- [3] A.Y. Vorobyev, C. Guo, Colorizing metals with femtosecond laser pulses, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 041914, <https://doi.org/10.1063/1.2834902>.
- [4] C. Florian, E. Skoulas, D. Puerto, A. Mimidis, E. Stratakis, J. Solis, J. Siegel, Controlling the wettability of steel surfaces processed with femtosecond laser pulses, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 36564–36571, <https://doi.org/10.1021/acsami.8b13908>.
- [5] J. Bonse, Femtosecond laser texturing of surfaces for tribological applications, *Materials (Basel)* (2018) 1–19, <https://doi.org/10.3390/ma11050801>.
- [6] A.F. Sartori, S. Orlando, A. Bellucci, D.M. Trucchi, S. Abrahami, T. Boehme, T. Hantschel, W. Vandervorst, J.G. Buijnsters, Laser-induced periodic surface structures (LIPSS) on heavily boron-doped diamond for electrode applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 43236–43251, <https://doi.org/10.1021/acsami.8b15951>.
- [7] J. Bonse, S. Höhm, S.V. Kirner, A. Rosenfeld, J. Krüger, Laser-induced periodic surface structures—a scientific evergreen, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 23 (2017) 1–15, <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2016.2614183>.
- [8] J.P. Colombier, F. Garrelie, N. Faure, S. Reynaud, M. Bounhalli, E. Audouard, R. Stoian, F. Pigeon, Effects of electron-phonon coupling and electron diffusion on ripples growth on ultrafast-laser-irradiated metals, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 024902, <https://doi.org/10.1063/1.3676221>.
- [9] C. Florian Baron, A. Mimidis, D. Puerto, E. Skoulas, E. Stratakis, J. Solis, J. Siegel, Biomimetic surface structures in steel fabricated with femtosecond laser pulses: influence of laser rescanning on morphology and wettability, *Beilstein J. Nanotechnol.* 9 (2018) 2802–2812, <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.262>.
- [10] B. Öktem, I. Pavlov, S. Ilday, H. Kalaycıoğlu, A. Rybak, S. Yavaş, M. Erdoğan, F.Ö. Ilday, Nonlinear laser lithography for indefinitely large-area nanostructuring with femtosecond pulses, *Nat. Photonics* 7 (2013) 897–901, <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.272>.
- [11] M. Garcia-Lechuga, D. Puerto, Y. Fuentes-Edfuf, J. Solis, J. Siegel, Ultrafast moving-spot microscopy: birth and growth of laser-induced periodic surface structures, *ACS Photonics* 3 (2016) 1961–1967, <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.6b00514>.
- [12] C.-L. Chang, C.-W. Cheng, J.-K. Chen, Femtosecond laser-induced periodic surface structures of copper: experimental and modeling comparison, *Appl. Surf. Sci.* 469 (2019) 904–910, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.059>.
- [13] G.D. Tsibidis, C. Fotakis, E. Stratakis, From ripples to spikes: a hydrodynamical mechanism to interpret femtosecond laser-induced self-assembled structures, *Phys. Rev. B* 92 (2015) 041405, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.041405>.
- [14] F. Gesuele, J. JJ Nivas, R. Fittipaldi, C. Altucci, R. Bruzese, P. Maddalena, S. Amoroso, Analysis of nascent silicon phase-change gratings induced by femtosecond laser irradiation in vacuum, *Sci. Rep.* 8 (2018) 12498, <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30269-0>.
- [15] Y. Fuentes-Edfuf, M. Garcia-Lechuga, D. Puerto, C. Florian, A. Garcia-Leis, S. Sanchez-Cortes, J. Solis, J. Siegel, Coherent scatter-controlled phase-change grating structures in silicon using femtosecond laser pulses, *Sci. Rep.* 7 (2017) 4594, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04891-3>.
- [16] R. Wagner, J. Gottmann, A. Horn, E. Kreutz, Subwavelength ripple formation induced by tightly focused femtosecond laser radiation, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 8576–8579, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.11.077>.
- [17] J. Cui, Á. Rodríguez-Rodríguez, M. Hernández, M.C. García-Gutiérrez, A. Nogales, M. Castillejo, D. Moseguí González, P. Müller-Buschbaum, T.A. Ezquerro, E. Rebolgar, Laser-induced periodic surface structures on P3HT and on its photo-voltaic blend with PC71BM, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 31894–31901, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09053>.
- [18] Y. Ren, L. Zhang, C. Romero, J.R. Vázquez de Aldana, F. Chen, Femtosecond laser irradiation on Nd:YAG crystal: surface ablation and high-spatial-frequency nano-grating, *Appl. Surf. Sci.* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.217>.
- [19] J.F. Young, J.S. Preston, H.M. van Driel, J.E. Sipe, Laser-induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 1155–1172, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.1155>.
- [20] Z. Guosheng, P.M. Fauchet, A.E. Siegman, Growth of spontaneous periodic surface structures on solids during laser illumination, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 5366–5381, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.26.5366>.
- [21] A.M. Bonch-Bruевич, M.N. Libenson, V.S. Makin, V.V. Trubaev, Surface electromagnetic waves in optics, *Opt. Eng.* 31 (1992) 718, <https://doi.org/10.1117/12.56133>.
- [22] T.Y. Hwang, C. Guo, Angular effects of nanostructure-covered femtosecond laser induced periodic surface structures on metals, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 073523, <https://doi.org/10.1063/1.3487934>.
- [23] J. Bonse, A. Rosenfeld, J. Krüger, On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-laser pulses, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 104910, <https://doi.org/10.1063/1.3261734>.
- [24] F. Garrelie, J.-P. Colombier, F. Pigeon, S. Tonchev, N. Faure, M. Bounhalli, S. Reynaud, O. Parriaux, Evidence of surface plasmon resonance in ultrafast laser-induced ripples, *Opt. Express* 19 (2011) 9035, <https://doi.org/10.1364/OE.19.009035>.
- [25] J. Bonse, M. Munz, H. Sturm, Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses, *J. Appl. Phys.* 97 (2005) 013538, <https://doi.org/10.1063/1.1827919>.
- [26] A.Y. Vorobyev, V.S. Makin, C. Guo, Periodic ordering of random surface nanostructures induced by femtosecond laser pulses on metals, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 034903, <https://doi.org/10.1063/1.2432288>.

- [27] M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng, N. Xu, Z. Xu, Origin of laser-induced near-sub-wavelength ripples: interference between surface plasmons and incident laser, *ACS Nano* 3 (2009) 4062–4070, <https://doi.org/10.1021/nn900654v>.
- [28] S. Sakabe, M. Hashida, S. Tokita, S. Namba, K. Okamuro, Mechanism for self-formation of periodic grating structures on a metal surface by a femtosecond laser pulse, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 033409, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.033409>.
- [29] J. Reif, O. Varlamova, S. Varlamov, M. Bestehorn, The role of asymmetric excitation in self-organized nanostructure formation upon femtosecond laser ablation, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 104 (2011) 969–973, <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6472-3>.
- [30] E.L. Gurevich, S.V. Gurevich, Laser induced periodic surface structures induced by surface plasmons coupled via roughness, *Appl. Surf. Sci.* 302 (2014) 118–123, <https://doi.org/10.1016/j.APSUSC.2013.10.141>.
- [31] P. Nürnberger, H. Reinhardt, H.-C. Kim, F. Yang, K. Peppler, J. Janek, N. Hampf, Influence of substrate microcrystallinity on the orientation of laser-induced periodic surface structures, *J. Appl. Phys.* 118 (2015) 134306, <https://doi.org/10.1063/1.4932215>.
- [32] C.A. Zuhlke, G.D. Tsidis, T. Anderson, E. Stratakis, G. Gogos, D.R. Alexander, Investigation of femtosecond laser induced ripple formation on copper for varying incident angle, *AIP Adv.* 8 (2018) 015212, <https://doi.org/10.1063/1.5020029>.
- [33] A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S.V. Makarov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, E.V. Golosov, O.A. Golosova, Y.R. Kolobov, A.E. Ligachev, Femtosecond laser color marking of metal and semiconductor surfaces, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 107 (2012) 301–305, <https://doi.org/10.1007/s00339-012-6849-y>.
- [34] H.U. Lim, J. Kang, C. Guo, T.Y. Hwang, Manipulation of multiple periodic surface structures on metals induced by femtosecond lasers, *Appl. Surf. Sci.* 454 (2018) 327–333, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.158>.
- [35] A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S.V. Makarov, A.A. Rudenko, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, V.I. Emel'yanov, Nonlinear optical dynamics during femtosecond laser nanostructuring of a silicon surface, *Laser Phys. Lett.* 12 (2015) 25902, <https://doi.org/10.1088/1612-2011/12/2/025902>.
- [36] Y. Fuentes-Edfuf, J.A. Sánchez-Gil, C. Florian, V. Giannini, J. Solis, J. Siegel, Surface plasmon polaritons on rough metal surfaces: role in the formation of laser-induced periodic surface structures, *ACS Omega* (2019), <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00546>.
- [37] J.M. Liu, Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes, *Opt. Lett.* 7 (1982) 196, <https://doi.org/10.1364/OL.7.000196>.
- [38] P.G. Kazansky, W. Yang, E. Bricchi, J. Bovatsek, A. Arai, Y. Shimotsuma, K. Miura, K. Hirao, “Quill” writing with ultrashort light pulses in transparent materials, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 151120, <https://doi.org/10.1063/1.2722240>.
- [39] W. Yang, P.G. Kazansky, Y.P. Svirko, Non-reciprocal ultrafast laser writing, *Nat. Photonics* 2 (2008) 99–104, <https://doi.org/10.1038/nphoton.2007.276>.
- [40] A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S.V. Makarov, A.A. Rudenko, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, E.V. Golosov, Y.R. Kolobov, A.E. Ligachev, Beam spatial profile effect on femtosecond laser surface structuring of titanium in scanning regime, *Appl. Surf. Sci.* 284 (2013) 634–637, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.144>.
- [41] M. Tsukamoto, K. Asuka, H. Nakano, M. Hashida, M. Katto, N. Abe, M. Fujita, Periodic microstructures produced by femtosecond laser irradiation on titanium plate, *Vacuum* 80 (2006) 1346–1350, <https://doi.org/10.1016/j.VACUUM.2006.01.016>.
- [42] W. Yang, P.G. Kazansky, Y. Shimotsuma, M. Sakakura, K. Miura, K. Hirao, Ultrashort-pulse laser calligraphy, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 171109, <https://doi.org/10.1063/1.3010375>.
- [43] T.S. Rahman, A.A. Maradudin, Surface-plasmon dispersion relation in the presence of surface roughness, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 2137–2143, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.21.2137>.
- [44] E. Fontana, R.H. Pantell, Characterization of multilayer rough surfaces by use of surface-plasmon spectroscopy, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 3164–3182, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.3164>.
- [45] J.A. Sánchez-Gil, E.R. Méndez, A.A. Maradudin, Limits of validity of three perturbation theories of the specular scattering of light from one-dimensional, randomly rough, dielectric surfaces, *J. Opt. Soc. Am. A* 12 (1995) 1547, <https://doi.org/10.1364/JOSAA.12.001547>.
- [46] J. Gómez Rivas, M. Kuttge, P. Haring Bolivar, H. Kurz, J.A. Sánchez-Gil, Propagation of surface plasmon polaritons on semiconductor gratings, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 1–4, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.256804>.
- [47] J.A. Sánchez-Gil, J.G. Rivas, Thermal switching of the scattering coefficients of terahertz surface plasmon polaritons impinging on a finite array of subwavelength grooves on semiconductor surfaces, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 73 (2006) 1–8, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.205410>.

## CONCLUSIONES

---

Durante esta tesis hemos visto técnicas de estructuración versátiles y prometedoras mediante pulsos láser ultracortos. En concreto, se ha demostrado la formación de estructuras anulares de silicio amorfo sobre silicio cristalino. Para producir estas estructuras se aprovecha la distribución local de fluencias y su relación con la velocidad de solidificación. Según sea esta velocidad el silicio solidifica en fase amorfa o cristalina. Mediante esta ambigüedad del estado cristalino se componen patrones periódicos complejos a partir de estructuras unitarias, logrando diferentes empaquetamientos no limitados a formas anulares.

El grueso de las investigaciones de este manuscrito se centran en la formación y el control de las estructuras periódicas en superficie inducidas por láser (LIPSS). Se comienza con el régimen de LIPSS amorfo-cristalinos y fabricados con diferentes ángulos de incidencia del haz láser. En silicio se ha visto cómo puede seleccionarse experimentalmente un periodo concreto de los dos predichos por el modelo teórico. Esto se logra barriendo con el haz en un sentido u otro. Se atribuye la diferencia a la onda de superficie dispersada o retrodispersada. Al interferir una u otra onda con la luz láser incidente se producen diferentes patrones de intensidad local, en cuyos máximos se forman las franjas. Además, gracias a este estudio se ha llegado a un método para seleccionar tanto el periodo de las franjas, como sus dimensiones espaciales, su altura en superficie y el espesor de la capa amorfa que las conforma.

Se ha continuado el trabajo cambiando a LIPSS en régimen de ablación en dos metales diferentes: cobre y acero. En cobre se ha observado la coexistencia espacial de dos periodos para un mismo barrido con el haz láser. Atribuimos estos dos periodos a una fluencia local diferente. Se ha propuesto un modelo basado en la propagación de plasmones polaritones en superficies rugosas. Este modelo predice los periodos de LIPSS de forma más acertada que modelo plasmónico simple. Se continúa realizando estudios en láminas delgadas de cobre. En ellas se han observado *franjas viajeras*: un desplazamiento aparente de las franjas en la superficie del material durante la irradiación con luz láser. Asociamos este fenómeno a un cambio dinámico en el vector de onda del SPP. Este cambio sería producido por la variaciones de la rugosidad de superficie inducidas por los pulsos láser incidentes.

Hemos comprobado que el modelo plasmónico con rugosidad puede aprovecharse en materiales absorbentes, como es el acero, haciendo uso de una constante dieléctrica efectiva. El modelo arroja unos perio-

dos de LIPSS más próximos a los obtenidos de forma experimental que el modelo plasmónico simple. También en acero, en irradiaciones oblicuas se ha observado el *efecto pluma*: el periodo de LIPSS se ve afectado según se barra con el haz en un sentido u otro. Este cambio sistemático y sutil se ha atribuido a una distribución asimétrica de rugosidad causada por el propio láser y el rol de la rugosidad al acoplar SPPs. Por último, se ha estudiado la dinámica de la reflectividad del acero al ser irradiado. Para ello se han utilizado técnicas de microscopía con resolución de femtosegundos y medidas de reflectividad en tiempo real.

#### TRABAJO FUTURO

A lo largo de los años de estudio que ha supuesto este trabajo hemos ido eligiendo la dirección de los experimentos. Sin embargo, debido a limitaciones de tiempo naturales, siempre quedan caminos por explorar. A continuación se indican algunos posibles aspectos para futuros trabajos. Se propone:

- explorar en otros materiales la formación de LIPSS. En especial Ag, Au, Ge, o Ti, tanto en muestras masivas como en láminas delgadas. Dichos materiales presentan diversas funciones dieléctricas y diferentes rugosidades de superficie como para abarcar un amplio espectro. Adicionalmente, se propone inducir tanto el *efecto pluma* como el de las *franjas viajeras* para, de este modo, indagar sobre la universalidad de estos fenómenos,
- contrastar en otros materiales los periodos experimentales de LIPSS con los resultados predichos por el modelo plasmónico de rugosidad. Además, se puede ampliar el trabajo sobre este modelo para que tenga en cuenta la topografía de superficie. De este modo y previsiblemente se ajustarán mejor los periodos teóricos con los experimentales localizados dentro de las zanjas de ablación,
- ampliar el trabajo de microscopía con resolución de femtosegundos y las medidas de reflectividad en tiempo real en acero. Para ello se ha de estudiar la formación de los anillos de Newton transitorios en orden de comprender mejor los mecanismos de fusión y solidificación de este y otros metales.



hic sunt dracones.

## PUBLICACIONES Y CONTRIBUCIONES

A continuación se listan los artículos científicos fruto de esta tesis. Luego se indican las contribuciones a congresos con los resultados obtenidos:

## ARTÍCULOS

- 1 **ACS Photonics. 3, 10, 1961-967 (2016)**  
DOI: [10.1021/acsphotonics.6b00514](https://doi.org/10.1021/acsphotonics.6b00514)  
*Ultrafast Moving-Spot Microscopy: Birth and Growth of Laser-Induced Periodic Surface Structures*  
M. Garcia-Lechuga, D. Puerto, Y. Fuentes-Edfuf, J. Solis, J. Siegel
- 2 **Applied Physics Letters. 110, 211602 (2017)**  
DOI: [10.1063/1.4984110](https://doi.org/10.1063/1.4984110)  
*Fabrication of amorphous micro-ring arrays in crystalline silicon using ultrashort laser pulses*  
Y. Fuentes-Edfuf, M. Garcia-Lechuga, D. Puerto, C. Florian, A. Garcia-Leis, S. Sanchez-Cortes, J. Solis, J. Siegel
- 3 **Scientific Reports. 7, 4594 (2017)**  
DOI: [10.1038/s41598-017-04891-3](https://doi.org/10.1038/s41598-017-04891-3)  
*Coherent scatter-controlled phasechange grating structures in silicon using femtosecond laser pulses*  
Y. Fuentes-Edfuf, M. Garcia-Lechuga, D. Puerto, C. Florian, A. Garcia-Leis, S. Sanchez-Cortes, J. Solis, J. Siegel
- 4 **ACS Omega. 4, 6939-6946 (2019)**  
DOI: [10.1021/acsomega.9b00546](https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00546)  
*Surface Plasmon Polaritons on Rough Metal Surfaces: Role in the Formation of Laser-Induced Periodic Surface Structures*  
Y. Fuentes-Edfuf, J. A. Sánchez-Gil, C. Florian, V. Giannini, J. Solis, J. Siegel
- 5 **Applied Surface Science. 493, 948-955 (2019)**  
DOI: [10.1016/j.apsusc.2019.07.106](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.106)  
*Tuning the period of femtosecond laser induced surface structures in steel: From angled incidence to quill writing*  
Y. Fuentes-Edfuf, J. A. Sánchez-Gil, M Garcia-Pardo, R. Serna, G. D. Tsibidis, V. Giannini, J. Solis, J. Siegel

## CONTRIBUCIONES A CONGRESOS

- 1** **4th International Conference on Optics, Photonics and their Applications, 2016, (ICOPA)**  
 Oral  
*Phase change Silicon LIPPS: fabrication and formation dynamics by time-resolved microscopy*  
 D. Puerto, M. Garcia-Lechuga, Y. Fuentes, J. Solis and J. Siegel
- 2** **Conference on Lasers and Electro-Optics, 2017, (CLEO USA)**  
 Oral  
*Amorphous-crystalline micro-and nanostructures in silicon fabricated using ultrashort laser pulses*  
 Y. Fuentes-Edfuf, M. Garcia-Lechuga, D. Puerto, C. Florian, A. Garcia-Leis, S. Sanchez-Cortes, J. Solis, J., Siegel
- 3** **Conference on Lasers and Electro-Optics, 2017, (CLEO USA)**  
 Oral  
*Fabrication of novel biomimetic structures on steel via femtosecond laser over-scans*  
 C. Florian, D. Puerto, Y. Fuentes-Edfuf, E. Skoulas, E. Stratakis, J. Solis, J. Siegel
- 4** **10ª Reunión Española de Optoelectrónica, 2017, (OPTOEL)**  
 Póster  
*Amorphous Micro- and Nanostructures in Crystalline Silicon Using Ultrashort Laser Pulses*  
 Y. Fuentes-Edfuf, M. Garcia-Lechuga, D. Puerto, C. Florian, A. Garcia-Leis, S. SanchezCortes, J. Solis, J. Siegel
- 5** **Conference on Lasers and Electro-Optics, 2017, (CLEO EUR)**  
 Oral  
*Fabrication of Amorphous-Crystalline Micro- and Nanostructures in Silicon Using Ultrashort Laser Pulses*  
 Y. Fuentes-Edfuf, M. Garcia-Lechuga, D. Puerto, C. Florian, A. Garcia-Leis, S. Sanchez-Cortes, J. Solis, J. Siegel
- 6** **Conference on Lasers and Electro-Optics, 2017, (CLEO EUR)**  
 Oral  
*Biomimetic structures on steel via self-organization processes in multiplescan, fs-laser irradiated surfaces*  
 C. Florian, D. Puerto, Y. Fuentes-Edfuf, E. Skoulas, E. Stratakis, J. Solis, J. Siegel



- 7** **Ultrafast Science and Technology Spain, 2017 (USTS)**  
 Póster  
*Micro- and Nanostructures of Amorphous-Crystalline Silicon Formed by Ultrashort Laser Pulses*  
 Y. Fuentes-Edfuf, M. Garcia-Lechuga, D. Puerto, C. Florian, A. Garcia-Leis, S. Sanchez-Cortes, J. Solis, J. Siegel

- 8** **Ultrafast Science and Technology Spain, 2017 (USTS)**  
 Póster  
*Influence of the repetition rate on the formation of laser-induced periodic surface structures*  
 C. Florian, Y. Fuentes-Edfuf, E. Skoulas, E. Stratakis, J. Solis, J. Siegel

- 9** **European Materials Research Society, 2017, (E-MRS)**  
 Invitada  
*Biomimetic structures fabricated with femtosecond laser pulses*  
 C. Florian, D. Puerto, Y. Fuentes-Edfuf, E. Skoulas, E. Stratakis, J. Solis, J. Siegel

- 10** **The 14th International Conference on Laser Ablation, 2017, (COLA)**  
 Oral  
*Understanding angle dependence of LIPSS in steel*  
 Y. Fuentes-Edfuf, C. Florian, M. Garcia-Lechuga, A. Mimidis, E. Skoulas, G. D. Tsibidis, E. Stratakis, J. Solis, J. Siegel

- 11** **European Congress And Exhibition On Advanced Materials And Processes, 2017, (EUROMAT)**  
 Oral  
*Biomimetic Structures via Self-organization in Multiple-scan, Femtosecond-laser Irradiated Surfaces*  
 C. Florian, D. Puerto, Y. Fuentes-Edfuf, E. Skoulas, E. Stratakis, J. Solis, J. Siegel

- 12** **International Workshop on Frontiers in Lasers and Applications, 2018, (FLA)**  
 Invitada  
*Periodic phase-change structures in silicon: Control and formation mechanism*  
 Y. Fuentes-Edfuf, M. Garcia-Lechuga, D. Puerto, C. Florian, A. Garcia-Leis, S. Sánchez-Cortes, J. Solis, J. Siegel

- 13** **26-th International Conference on Advanced Laser Technologies, 2018, (ALT)**  
Plenaria  
*Periodic phase-change structures in silicon: Control and formation mechanism*  
Y. Fuentes-Edfuf, M. Garcia-Lechuga, D. Puerto, C. Florian, A. Garcia-Leis, S. Sánchez-Cortes, J. Solis, J. Siegel
- 14** **XI International Conference on Surfaces Materials and Vacuum, 2018, (ICSMV)**  
Plenaria  
*Ultrafast laser-induced phase-change structures in silicon*  
Y. Fuentes-Edfuf, M. Garcia-Lechuga, D. Puerto, C. Florian, A. Garcia-Leis, S. Sánchez-Cortes, J. Solis, J. Siegel
- 15** **11th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications, 2018, (ICPEPA 11)**  
Invitada  
*Periodic phase-change structures in silicon: Control and formation mechanism*  
Y. Fuentes-Edfuf, M. Garcia-Lechuga, D. Puerto, C. Florian, A. Garcia-Leis, S. Sánchez-Cortes, J. Solis, J. Siegel
- 16** **European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, 2019, (EUROMAT 2019)**  
Oral  
*Influence of Surface Roughness on the Formation of Laser Induced Periodic Surface Structures (LIPSS) in Copper*  
Y. Fuentes-Edfuf, J. Antonio Sanchez-Gil, C. Florian, V. Giannini, J. Solis, J. Siegel

## BIBLIOGRAFÍA

---

- [Ahm14] K. Ahmmed, Colin Grambow y Anne-Marie Kietzig. «Fabrication of Micro/Nano Structures on Metals by Femtosecond Laser Micromachining». En: *Micromachines* 5.4 (nov. de 2014), págs. 1219-1253. DOI: [10.3390/mi5041219](https://doi.org/10.3390/mi5041219) (vid. pág. 5).
- [All13] Martin v. Allmen y Andreas Blatter. *Laser-Beam Interactions with Materials: Physical Principles and Applications*. Springer, 2013. URL: <https://www.amazon.com/Laser-Beam-Interactions-Materials-Principles-Applications-ebook/dp/B00107GQYG?SubscriptionId=AKIAI0BINVZYXZQZ2U3A&tag=chimbori05-20&linkCode=xm2&camp=2025&creative=165953&creativeASIN=B00107GQYG> (vid. pág. 15).
- [Ash97] D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, H. Varel, M. Wähmer y E. E. B. Campbell. «Laser processing of sapphire with picosecond and sub-picosecond pulses». En: *Applied Surface Science* 120.1-2 (nov. de 1997), págs. 65-80. DOI: [10.1016/S0169-4332\(97\)00218-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00218-3) (vid. pág. 5).
- [Bar03] William L. Barnes, Alain Dereux y Thomas W. Ebbesen. «Surface plasmon subwavelength optics». En: *Nature* 424.6950 (ago. de 2003), págs. 824-830. URL: <https://doi.org/10.1038/nature01937> (vid. pág. 23).
- [Bau99] S. Baudach, J. Bönse y W. Kautek. «Ablation experiments on polyimide with femtosecond laser pulses». En: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 69.7 (dic. de 1999), págs. 395-398. DOI: [10.1007/s003390051424](https://doi.org/10.1007/s003390051424) (vid. pág. 3).
- [Bau87] L. Baufay, F. A. Houle y R. J. Wilson. «Optical self-regulation during laser-induced oxidation of copper». En: *Journal of Applied Physics* 61.9 (mayo de 1987), págs. 4640-4651. DOI: [10.1063/1.338375](https://doi.org/10.1063/1.338375) (vid. pág. 89).
- [Ben04] Adela Ben-Yakar y Robert L. Byer. «Femtosecond laser ablation properties of borosilicate glass». En: *Journal of Applied Physics* 96.9 (2004), págs. 5316-5323. DOI: [10.1063/1.1787145](https://doi.org/10.1063/1.1787145). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1787145>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1787145> (vid. pág. 30).
- [Ben07] Adela Ben-Yakar, Anthony Harkin, Jacqueline Ashmore, Robert L. Byer y Howard A. Stone. «Thermal and fluid processes of a thin melt zone during femtosecond laser ablation of glass: the formation of rims by single laser pulses». En: *Journal of Physics D: Applied Physics* 40.5 (feb. de

- 2007), págs. 1447-1459. DOI: [10.1088/0022-3727/40/5/021](https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/5/021) (vid. pág. 17).
- [Bir65] Milton Birnbaum. «Semiconductor Surface Damage Produced by Ruby Lasers». En: *Journal of Applied Physics* 36.11 (1965), págs. 3688-3689. DOI: [10.1063/1.1703071](https://doi.org/10.1063/1.1703071). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1703071>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1703071> (vid. pág. 3).
- [Bon92] Alexey M. Bonch-Bruевич. «Surface electromagnetic waves in optics». En: *Optical Engineering* 31.4 (1992), pág. 718. DOI: [10.1117/12.56133](https://doi.org/10.1117/12.56133) (vid. pág. 23).
- [Bon12] J. Bonse, J. Krüger, S. Höhm y A. Rosenfeld. «Femtosecond laser-induced periodic surface structures». En: *Journal of Laser Applications* 24.4 (sep. de 2012), pág. 042006. DOI: [10.2351/1.4712658](https://doi.org/10.2351/1.4712658) (vid. pág. 4).
- [Bon05] J. Bonse, M. Munz y H. Sturm. «Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses». En: *Journal of Applied Physics* 97.1 (ene. de 2005), pág. 013538. DOI: [10.1063/1.1827919](https://doi.org/10.1063/1.1827919) (vid. págs. 5, 22).
- [Bon06] Jörn Bonse, Guillaume Bachelier, Jan Siegel y Javier Solís. «Time- and space-resolved dynamics of melting, ablation, and solidification phenomena induced by femtosecond laser pulses in germanium». En: *Physical Review B* 74 (13 oct. de 2006), pág. 134106. DOI: [10.1103/PhysRevB.74.134106](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.134106). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.134106> (vid. págs. 55, 68).
- [Bon17] Jörn Bonse, Sandra Hohm, Sabrina V. Kirner, Arkadi Rosenfeld y Jorg Kruger. «Laser-Induced Periodic Surface Structures— A Scientific Evergreen». En: *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 23.3 (mayo de 2017). DOI: [10.1109/jstqe.2016.2614183](https://doi.org/10.1109/jstqe.2016.2614183) (vid. págs. 3, 85).
- [Bon18] Jörn Bonse, Sabrina Kirner, Michael Griepentrog, Dirk Spaltmann y Jörg Krüger. «Femtosecond Laser Texturing of Surfaces for Tribological Applications». En: *Materials* 11.5 (mayo de 2018), pág. 801. DOI: [10.3390/ma11050801](https://doi.org/10.3390/ma11050801) (vid. pág. 4).
- [Bon09] Jörn Bonse, Arkadi Rosenfeld y Jörg Krüger. «On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-laser pulses». En: *Journal of Applied Physics* 106.10 (nov. de 2009), pág. 104910. DOI: [10.1063/1.3261734](https://doi.org/10.1063/1.3261734) (vid. pág. 22).

- [Bon11] Jörn Bonse, Arkadi Rosenfeld y Jörg Krüger. «Implications of transient changes of optical and surface properties of solids during femtosecond laser pulse irradiation to the formation of laser-induced periodic surface structures». En: *Applied Surface Science* 257.12 (abr. de 2011), págs. 5420-5423. DOI: [10.1016/j.apsusc.2010.11.059](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.059) (vid. pág. 21).
- [Bor39] Max Born. «Thermodynamics of Crystals and Melting». En: *The Journal of Chemical Physics* 7.8 (ago. de 1939), págs. 591-603. DOI: [10.1063/1.1750497](https://doi.org/10.1063/1.1750497) (vid. pág. 15).
- [Boro3] A. Borowiec y H. K. Haugen. «Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses». En: *Applied Physics Letters* 82.25 (2003), págs. 4462-4464. DOI: [10.1063/1.1586457](https://doi.org/10.1063/1.1586457). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1586457>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1586457> (vid. págs. 3, 5).
- [Bro70] M. H. Brodsky, R. S. Title, K. Weiser y G. D. Pettit. «Structural, Optical, and Electrical Properties of Amorphous Silicon Films». En: *Physical Review B* 1 (6 mar. de 1970), págs. 2632-2641. DOI: [10.1103/PhysRevB.1.2632](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.1.2632). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.1.2632> (vid. pág. 65).
- [Bui14] Ričardas Buividas, Mindaugas Mikutis y Saulius Juodkazis. «Surface and bulk structuring of materials by ripples with long and short laser pulses: Recent advances». En: *Progress in Quantum Electronics* 38.3 (mayo de 2014), págs. 119-156. DOI: [10.1016/j.pquantelec.2014.03.002](https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2014.03.002) (vid. pág. 85).
- [Cha19] Chin-Lun Chang, Chung-Wei Cheng y Jinn-Kuen Chen. «Femtosecond laser-induced periodic surface structures of copper: Experimental and modeling comparison». En: *Applied Surface Science* 469 (mar. de 2019), págs. 904-910. DOI: [10.1016/j.apsusc.2018.11.059](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.059) (vid. pág. 3).
- [Col12a] J. P. Colombier, F. Garrelie, P. Brunet, A. Bruyère, F. Pigeon, R. Stoian y O. Parriaux. «Plasmonic and Hydrodynamic Effects in Ultrafast Laser-Induced Periodic Surface Structures on Metals». En: *Journal of Laser Micro/Nanoengineering* 7.3 (nov. de 2012), págs. 362-368. DOI: [10.2961/jlmn.2012.03.0023](https://doi.org/10.2961/jlmn.2012.03.0023) (vid. pág. 92).
- [Col12b] J. P. Colombier, F. Garrelie, N. Faure, S. Reynaud, M. Bounhalli, E. Audouard, R. Stoian y F. Pigeon. «Effects of electron-phonon coupling and electron diffusion on ripples growth on ultrafast-laser-irradiated metals». En: *Journal of Applied Physics* 111.2 (ene. de 2012), pág. 024902. DOI: [10.1063/1.3676221](https://doi.org/10.1063/1.3676221). URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3676221> (vid. pág. 3).

- [Cos03] F. Costache, M. Henyk y J. Reif. «Surface patterning on insulators upon femtosecond laser ablation». En: *Applied Surface Science* 208-209 (2003). Physics and Chemistry of Advanced Laser Materials Processing, págs. 486-491. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)01443-5](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01443-5). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433202014435> (vid. pág. 3).
- [Cos04] F. Costache, S. Kouteva-Arguirova y J. Reif. «Sub-damage-threshold femtosecond laser ablation from crystalline Si: surface nanostructures and phase transformation». En: *Applied Physics A* 79.4-6 (sep. de 2004), págs. 1429-1432. DOI: [10.1007/s00339-004-2803-y](https://doi.org/10.1007/s00339-004-2803-y) (vid. pág. 5).
- [Cui16] Jing Cui, Álvaro Rodríguez-Rodríguez, Margarita Hernández, Mari-Cruz García-Gutiérrez, Aurora Nogales, Marta Castillejo, Daniel Moseguí González, Peter Müller-Buschbaum, Tiberio A. Ezquerro y Esther Rebollar. «Laser-Induced Periodic Surface Structures on P3HT and on Its Photo-voltaic Blend with PC71BM». En: *ACS Applied Materials & Interfaces* 8.46 (nov. de 2016), págs. 31894-31901. DOI: [10.1021/acsami.6b09053](https://doi.org/10.1021/acsami.6b09053) (vid. pág. 3).
- [Cun16] Alexandre Cunha, Anne-Marie Elie, Laurent Plawinski, Ana Paula Serro, Ana Maria Botelho do Rego, Amélia Almeida, Maria C. Urdaci, Marie-Christine Durrieu y Rui Vilar. «Femtosecond laser surface texturing of titanium as a method to reduce the adhesion of *Staphylococcus aureus* and biofilm formation». En: *Applied Surface Science* 360 (ene. de 2016), págs. 485-493. DOI: [10.1016/j.apsusc.2015.10.102](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.102) (vid. pág. 3).
- [Dow85] M. C. Downer, R. L. Fork y C. V. Shank. «Femtosecond imaging of melting and evaporation at a photoexcited silicon surface». En: *Journal of the Optical Society of America B* 2.4 (abr. de 1985), pág. 595. DOI: [10.1364/JOSAB.2.000595](https://doi.org/10.1364/JOSAB.2.000595). URL: <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=josab-2-4-595> (vid. págs. 16, 32).
- [Duf09] D. Dufft, A. Rosenfeld, S. K. Das, R. Grunwald y J. Bonse. «Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited: A comparative study on ZnO». En: *Journal of Applied Physics* 105.3 (feb. de 2009), pág. 034908. DOI: [10.1063/1.3074106](https://doi.org/10.1063/1.3074106) (vid. págs. 4, 5, 22).
- [Dus10] B. Dusser, Z. Sagan, H. Soder, N. Faure, J. P. Colombier, M. Jourlin y E. Audouard. «Controlled nanostructures formation by ultra fast laser pulses for color marking». En: *Optics Express* 18.3 (ene. de 2010), pág. 2913. DOI: [10.1364/oe.18.002913](https://doi.org/10.1364/oe.18.002913) (vid. págs. 3, 5).

- [Eino5] A. Einstein. «Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt». En: *Annalen der Physik* 322.6 (1905), págs. 132-148. DOI: [10.1002/andp.19053220607](https://doi.org/10.1002/andp.19053220607). eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/andp.19053220607>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19053220607> (vid. pág. 11).
- [Emm73] D. C. Emmony, R. P. Howson y L. J. Willis. «Laser mirror damage in germanium at 10.6  $\mu\text{m}$ ». En: *Applied Physics Letters* 23.11 (dic. de 1973), págs. 598-600. DOI: [10.1063/1.1654761](https://doi.org/10.1063/1.1654761) (vid. pág. 3).
- [Epp17] Nadja Epperlein, Friederike Menzel, Karin Schwibbert, Robert Koter, Jörn Bonse, Janin Sameith, Jörg Krüger y Jörg Toepel. «Influence of femtosecond laser produced nanostructures on biofilm growth on steel». En: *Applied Surface Science* 418 (oct. de 2017), págs. 420-424. DOI: [10.1016/j.apsusc.2017.02.174](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.174) (vid. pág. 3).
- [Fis16] Martin C. Fischer, Jesse W. Wilson, Francisco E. Robles y Warren S. Warren. «Invited review article: pump-probe microscopy». En: *Review of Scientific Instruments* 87.3 (2016), pág. 031101. DOI: [10.1063/1.4943211](https://doi.org/10.1063/1.4943211). eprint: <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.4943211>. URL: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4943211> (vid. pág. 32).
- [Flo18] Camilo Florian, Alexandros Mimidis, Daniel Puerto, Evangelos Skoulas, Emmanuel Stratakis, Javier Solis y Jan Siegel. «Biomimetic surface structures in steel fabricated with femtosecond laser pulses: influence of laser rescanning on morphology and wettability». En: *Beilstein Journal of Nanotechnology* 9 (nov. de 2018), págs. 2802-2812. DOI: [10.3762/bjnano.9.262](https://doi.org/10.3762/bjnano.9.262) (vid. pág. 3).
- [Fon88] E. Fontana y R. H. Pantell. «Characterization of multilayer rough surfaces by use of surface-plasmon spectroscopy». En: *Physical Review B* 37.7 (mar. de 1988), págs. 3164-3182. DOI: [10.1103/physrevb.37.3164](https://doi.org/10.1103/physrevb.37.3164) (vid. págs. 86, 87).
- [Fre12] Hasse Fredriksson y Ulla Akerlind. *Solidification and Crystallization Processing in Metals and Alloys*. John Wiley & Sons, 6 de ago. de 2012. 828 págs. URL: [https://www.ebook.de/de/product/16503100/fredriksson\\_solidification\\_and\\_crystalliza.html](https://www.ebook.de/de/product/16503100/fredriksson_solidification_and_crystalliza.html) (vid. pág. 19).
- [Fue17] Yasser Fuentes-Edfuf, Mario Garcia-Lechuga, Daniel Puerto, Camilo Florian, Adianez Garcia-Leis, Santiago Sanchez-Cortes, Javier Solis y Jan Siegel. «Coherent scatter-controlled phase-change grating structures in silicon using femtose-



- cond laser pulses». En: *Scientific Reports* 7.1 (jul. de 2017). DOI: [10.1038/s41598-017-04891-3](https://doi.org/10.1038/s41598-017-04891-3) (vid. pág. 22).
- [Gar16] Mario Garcia-Lechuga, Daniel Puerto, Yasser Fuentes-Edfuf, Javier Solis y Jan Siegel. «Ultrafast Moving-Spot Microscopy: Birth and Growth of Laser-Induced Periodic Surface Structures». En: *ACS Photonics* 3.10 (sep. de 2016), págs. 1961-1967. DOI: [10.1021/acsp Photonics.6b00514](https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.6b00514) (vid. pág. 69).
- [Gar11] F. Garrelie, J.-P. Colombier, F. Pigeon, S. Tonchev, N. Faure, M. Bounhalli, S. Reynaud y O. Parriaux. «Evidence of surface plasmon resonance in ultrafast laser-induced ripples». En: *Optics Express* 19.10 (abr. de 2011), pág. 9035. DOI: [10.1364/oe.19.009035](https://doi.org/10.1364/oe.19.009035) (vid. pág. 92).
- [Ges18] Felice Gesuele, Jijil JJ Nivas, Rosalba Fittipaldi, Carlo Altucci, Riccardo Bruzzese, Pasqualino Maddalena y Salvatore Amoroso. «Analysis of nascent silicon phase-change gratings induced by femtosecond laser irradiation in vacuum». En: *Scientific Reports* 8.1 (2018), pág. 12498. DOI: [10.1038/s41598-018-30269-0](https://doi.org/10.1038/s41598-018-30269-0). URL: <http://www.nature.com/articles/s41598-018-30269-0> (vid. pág. 3).
- [Göp31] Maria Göppert-Mayer. «Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen». En: *Annalen der Physik* 401.3 (1931), págs. 273-294. DOI: [10.1002/andp.19314010303](https://doi.org/10.1002/andp.19314010303). eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/andp.19314010303>. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19314010303> (vid. pág. 12).
- [Goy16] Kenji Goya, Masahiko Shiraishi, Yusuke Fuchiwaki, Kazuhiro Watanabe y Toshihiko Ooie. «Femtosecond Laser-Induced Surface Modification and its Application». En: *Applications of Laser Ablation - Thin Film Deposition, Nanomaterial Synthesis and Surface Modification*. InTech, dic. de 2016. DOI: [10.5772/65428](https://doi.org/10.5772/65428) (vid. pág. 14).
- [Grä15] Stephan Gräf y Frank A. Müller. «Polarisation-dependent generation of fs-laser induced periodic surface structures». En: *Applied Surface Science* 331 (2015), págs. 150-155. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.056>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321500080X> (vid. pág. 22).
- [Gua17] Jean-Michel Guay, Antonino Calà Lesina, Guillaume Côté, Martin Charron, Daniel Poitras, Lora Ramunno, Pierre Berini y Arnaud Weck. «Laser-induced plasmonic colours on metals». En: *Nature Communications* 8.1 (jul. de 2017). DOI: [10.1038/ncomms16095](https://doi.org/10.1038/ncomms16095) (vid. pág. 3).

- [Gur16] Evgeny L. Gurevich. «Mechanisms of femtosecond LIPSS formation induced by periodic surface temperature modulation». En: *Applied Surface Science* 374 (jun. de 2016), págs. 56-60. DOI: [10.1016/j.apsusc.2015.09.091](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.091) (vid. págs. 5, 22).
- [Hua09] Min Huang, Fuli Zhao, Ya Cheng, Ningsheng Xu y Zhizhan Xu. «Origin of Laser-Induced Near-Subwavelength Ripples: Interference between Surface Plasmons and Incident Laser». En: *ACS Nano* 3.12 (nov. de 2009), págs. 4062-4070. DOI: [10.1021/nn900654v](https://doi.org/10.1021/nn900654v) (vid. págs. 22, 85).
- [Hua10] Min Huang, Fuli Zhao, Ya Cheng, Ningsheng Xu y Zhizhan Xu. «The morphological and optical characteristics of femtosecond laser-induced large-area micro/nanostructures on GaAs, Si, and brass». En: *Optics Express* 18.S4 (oct. de 2010), págs. 600-619. DOI: [10.1364/oe.18.00a600](https://doi.org/10.1364/oe.18.00a600) (vid. pág. 5).
- [Hwa10] Taek Yong Hwang y Chunlei Guo. «Angular effects of nanostructure-covered femtosecond laser induced periodic surface structures on metals». En: *Journal of Applied Physics* 108.7 (oct. de 2010), pág. 073523. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3487934>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.3487934> (vid. págs. 6, 86).
- [Jai81] Animesh K. Jain, V. N. Kulkarni, D. K. Sood y J. S. Uppal. «Periodic surface ripples in laser-treated aluminum and their use to determine absorbed power». En: *Journal of Applied Physics* 52.7 (1981), págs. 4882-4884. DOI: [10.1063/1.329296](https://doi.org/10.1063/1.329296). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.329296>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.329296> (vid. págs. 3, 22).
- [Jee88] Yong Jee, Michael F. Becker y Rodger M. Walser. «Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces». En: *Journal of the Optical Society of America B* 5.3 (mar. de 1988), pág. 648. DOI: [10.1364/josab.5.000648](https://doi.org/10.1364/josab.5.000648) (vid. pág. 3).
- [Jel87] G. E. Jellison y D. H. Lowndes. «Measurements of the optical properties of liquid silicon and germanium using nanosecond time-resolved ellipsometry». En: *Applied Physics Letters* 51.5 (1987), págs. 352-354. DOI: [10.1063/1.98438](https://doi.org/10.1063/1.98438). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.98438>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.98438> (vid. pág. 53).
- [Jia05] T. Q. Jia, H. X. Chen, M. Huang, F. L. Zhao, J. R. Qiu, R. X. Li, Z. Z. Xu, X. K. He, J. Zhang y H. Kuroda. «Formation of nanogratings on the surface of a ZnSe crystal irradiated by femtosecond laser pulses». En: *Physical Review B* 72.12 (sep. de 2005). DOI: [10.1103/physrevb.72.125429](https://doi.org/10.1103/physrevb.72.125429) (vid. pág. 4).

- [Kai61] W. Kaiser y C. G. B. Garrett. «Two-Photon Excitation in  $\text{CaF}_2: \text{Eu}^{2+}$ ». En: *Physical Review Letters* 7 (6 sep. de 1961), págs. 229-231. DOI: [10.1103/PhysRevLett.7.229](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.7.229). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.7.229> (vid. pág. 12).
- [Kat14] Y. Katsumata, T. Morita, Y. Morimoto, T. Shintani y T. Saiki. «Self-organization of a periodic structure between amorphous and crystalline phases in a GeTe thin film induced by femtosecond laser pulse amorphization». En: *Applied Physics Letters* 105.3 (jul. de 2014), pág. 031907. DOI: [10.1063/1.4890862](https://doi.org/10.1063/1.4890862) (vid. pág. 6).
- [Kaz07] Peter G. Kazansky, Weijia Yang, Erica Bricchi, James Bovatsek, Alan Arai, Yasuhiko Shimotsuma, Kiyotaka Miura y Kazuyuki Hirao. «“Quill” writing with ultrashort light pulses in transparent materials». En: *Applied Physics Letters* 90.15 (abr. de 2007), pág. 151120. DOI: [10.1063/1.2722240](https://doi.org/10.1063/1.2722240) (vid. págs. 69, 103).
- [Kaz16] Peter Kazansky, Ausra Cerkauskaitė, Martynas Beresna, Rokas Drevinskas, Aabid Patel, Jingyu Zhang y Mindaugas Gecevicius. «Eternal 5D data storage via ultrafast-laser writing in glass». En: *SPIE Newsroom* (mar. de 2016). DOI: [10.1117/2.1201603.006365](https://doi.org/10.1117/2.1201603.006365) (vid. pág. 3).
- [Kel65] L. V. Keldysh. «Ionization in the Field of a Strong Electromagnetic Wave». En: *Soviet Physics JETP* 20.5 (1965), págs. 1307-1314. eprint: [http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e\\_020\\_05\\_1307.pdf](http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e_020_05_1307.pdf). URL: <http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/e/index/e/20/5/p1307?a=list> (vid. pág. 12).
- [Kie09] Anne-Marie Kietzig, Savvas G. Hatzikiriakos y Peter Englezos. «Patterned Superhydrophobic Metallic Surfaces». En: *Langmuir* 25.8 (abr. de 2009), págs. 4821-4827. DOI: [10.1021/la8037582](https://doi.org/10.1021/la8037582) (vid. pág. 3).
- [Kit75] C. Kittel. *Introducción a la física del estado sólido*. Tercera. Editorial Reverté, 1975. Cap. 18 (vid. pág. 13).
- [Küh09] P. Kühler, F. J. García de Abajo, J. Solis, M. Mosbacher, P. Leiderer, C. N. Afonso y J. Siegel. «Imprinting the Optical Near Field of Microstructures with Nanometer Resolution». En: *Small* 5.16 (jun. de 2009), págs. 1825-1829. DOI: [10.1002/sml.200900393](https://doi.org/10.1002/sml.200900393). URL: <https://doi.org/10.1002/sml.200900393> (vid. pág. 70).
- [Lau02] *Ultrafast Phenomena XIII*. Vol. 71. Springer Series in Chemical Physics. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002 (vid. pág. 17).

- [Lee82] C. S. Lee, N. Koumvakalis y M. Bass. «Spot-size dependence of laser-induced damage to diamond-turned Cu mirrors». En: *Applied Physics Letters* 41.7 (1982), págs. 625-627. DOI: [10.1063/1.93629](https://doi.org/10.1063/1.93629). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.93629> (vid. pág. 16).
- [Lim18] Hyun Uk Lim, Jeongjin Kang, Chunlei Guo y Taek Yong Hwang. «Manipulation of multiple periodic surface structures on metals induced by femtosecond lasers». En: *Applied Surface Science* 454 (2018), págs. 327-333. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.158>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433218314727> (vid. pág. 86).
- [Lin00] D. von der Linde y K. Sokolowski-Tinten. «The physical mechanisms of short-pulse laser ablation». En: *Applied Surface Science* 154-155 (feb. de 2000), págs. 1-10. DOI: [10.1016/S0169-4332\(99\)00440-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00440-7) (vid. pág. 15).
- [Lin97] D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten y J. Bialkowski. «Laser-solid interaction in the femtosecond time regime». En: *Applied Surface Science* 109-110 (feb. de 1997), págs. 1-10. DOI: [10.1016/S0169-4332\(96\)00611-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)00611-3) (vid. págs. 13, 14).
- [Lin10] Frederick A. Lindemann. «Über die berechnung molekularer eigenfrequenzen». En: *Zeitschrift für Physik* 11 (1910), págs. 609-612 (vid. pág. 15).
- [Lin15] Edwin Jee Yang Ling, Julien Saïd, Nicolas Brodusch, Raynald Gauvin, Phillip Servio y Anne-Marie Kietzig. «Investigating and understanding the effects of multiple femtosecond laser scans on the surface topography of stainless steel 304 and titanium». En: *Applied Surface Science* 353 (oct. de 2015), págs. 512-521. DOI: [10.1016/j.apsusc.2015.06.137](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.137) (vid. pág. 5).
- [Liu82] J. M. Liu. «Simple technique for measurements of pulsed gaussian-beam spot sizes». En: *Optics Letters* 7.5 (mayo de 1982), págs. 196-198. DOI: [10.1364/OL.7.000196](https://doi.org/10.1364/OL.7.000196). URL: <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-7-5-196> (vid. pág. 30).
- [Mah18] Avik Mahata, Mohsen Asle Zaeem y Michael I. Baskes. «Understanding homogeneous nucleation in solidification of aluminum by molecular dynamics simulations». En: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 26.2 (ene. de 2018), pág. 025007. DOI: [10.1088/1361-651x/aa9f36](https://doi.org/10.1088/1361-651x/aa9f36) (vid. pág. 19).
- [Mai07] Stefan Alexander Maier. «Plasmonics: Fundamentals and Applications». En: Springer-Verlag GmbH, 16 de mayo de 2007. Cap. Surface Plasmon Polaritons at Metal / Insu-

- lator Interfaces, págs. 21-37. URL: [https://www.ebook.de/de/product/11430847/stefan\\_alexander\\_maier\\_plasmonics\\_fundamentals\\_and\\_applications.html](https://www.ebook.de/de/product/11430847/stefan_alexander_maier_plasmonics_fundamentals_and_applications.html) (vid. págs. 22, 23).
- [Mal13] Mangirdas Malinauskas, Maria Farsari, Algis Piskarskas y Saulius Juodkazis. «Ultrafast laser nanostructuring of photopolymers: A decade of advances». En: *Physics Reports* 533.1 (dic. de 2013), págs. 1-31. DOI: [10.1016/j.physrep.2013.07.005](https://doi.org/10.1016/j.physrep.2013.07.005) (vid. pág. 3).
- [Mül16] Frank Müller, Clemens Kunz y Stephan Gräf. «Bio-Inspired Functional Surfaces Based on Laser-Induced Periodic Surface Structures». En: *Materials* 9.6 (jun. de 2016), pág. 476. DOI: [10.3390/ma9060476](https://doi.org/10.3390/ma9060476) (vid. pág. 85).
- [Nür15] P. Nürnberger, H. Reinhardt, H.-C. Kim, F. Yang, K. Peppler, J. Janek y N. Hampp. «Influence of substrate microcrystallinity on the orientation of laser-induced periodic surface structures». En: *Journal of Applied Physics* 118.13 (oct. de 2015), pág. 134306. DOI: [10.1063/1.4932215](https://doi.org/10.1063/1.4932215) (vid. págs. 6, 86).
- [Ökt13] Bülent Öktem, Ihor Pavlov, Serim Ilday, Hamit Kalaycioğlu, Andrey Rybak, Seydi Yavaş, Mutlu Erdoğan y F. Ömer Ilday. «Nonlinear laser lithography for indefinitely large-area nanostructuring with femtosecond pulses». En: *Nature Photonics* 7.11 (oct. de 2013), págs. 897-901. DOI: [10.1038/nphoton.2013.272](https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.272). URL: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nphoton.2013.272> (vid. pág. 3).
- [Pas19] R. Paschotta. *Transform limit*. Mayo de 2019. URL: [https://www.rp-photonics.com/transform\\_limit.html](https://www.rp-photonics.com/transform_limit.html) (vid. pág. 33).
- [Pol19] Mikhail N. Polyanskiy. *Refractive index database*. Jun. de 2019. URL: <https://refractiveindex.info> (vid. págs. 55, 87).
- [Pue16] Daniel Puerto, Mario Garcia-Lechuga, Javier Hernandez-Rueda, Adianez Garcia-Leis, Santiago Sanchez-Cortes, Javier Solis y Jan Siegel. «Femtosecond laser-controlled self-assembly of amorphous-crystalline nanogratings in silicon». En: *Nanotechnology* 27.26 (mayo de 2016), pág. 265602. DOI: [10.1088/0957-4484/27/26/265602](https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/26/265602) (vid. págs. 6, 66, 86).
- [Rah80] Talat S. Rahman y Alexei A. Maradudin. «Surface-plasmon dispersion relation in the presence of surface roughness». En: *Physical Review B* 21.6 (mar. de 1980), págs. 2137-2143. DOI: [10.1103/physrevb.21.2137](https://doi.org/10.1103/physrevb.21.2137) (vid. pág. 23).

- [Reb15] Esther Rebollar, Marta Castillejo y Tiberio A. Ezquerro. «Laser induced periodic surface structures on polymer films: From fundamentals to applications». En: *European Polymer Journal* 73 (dic. de 2015), págs. 162-174. DOI: [10.1016/j.eurpolymj.2015.10.012](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.10.012) (vid. pág. 3).
- [Rei11] Juergen Reif, Olga Varlamova, Sergej Varlamov y Michael Bestehorn. «The role of asymmetric excitation in self-organized nanostructure formation upon femtosecond laser ablation». En: *Applied Physics A* 104.3 (jun. de 2011), págs. 969-973. DOI: [10.1007/s00339-011-6472-3](https://doi.org/10.1007/s00339-011-6472-3) (vid. pág. 5).
- [Reio2] Jürgen Reif, Florenta Costache, Matthias Henyk y Stanislav V. Pandelov. «Ripples revisited: non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics». En: *Applied Surface Science* 197-198 (sep. de 2002), págs. 891-895. DOI: [10.1016/S0169-4332\(02\)00450-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00450-6) (vid. pág. 5).
- [Ren18] Yingying Ren, Limu Zhang, Carolina Romero, Javier R. Vázquez de Aldana y Feng Chen. «Femtosecond laser irradiation on Nd:YAG crystal: Surface ablation and high-spatial-frequency nanograting». En: *Applied Surface Science* (2018). DOI: [10.1016/j.apsusc.2018.01.217](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.217) (vid. pág. 3).
- [Riv04] J. Gómez Rivas, M. Kuttge, P. Haring Bolivar, H. Kurz y J. A. Sánchez-Gil. «Propagation of Surface Plasmon Polaritons on Semiconductor Gratings». En: *Physical Review Letters* 93.25 (dic. de 2004). DOI: [10.1103/physrevlett.93.256804](https://doi.org/10.1103/physrevlett.93.256804) (vid. pág. 106).
- [Roh11] M. Rohloff, S. K. Das, S. Höhm, R. Grunwald, A. Rosenfeld, J. Krüger y J. Bonse. «Formation of laser-induced periodic surface structures on fused silica upon multiple cross-polarized double-femtosecond-laser-pulse irradiation sequences». En: *Journal of Applied Physics* 110.1 (jul. de 2011), pág. 014910. DOI: [10.1063/1.3605513](https://doi.org/10.1063/1.3605513) (vid. págs. 4, 5).
- [Sán92] J. A. Sánchez-Gil y M. Nieto-Vesperinas. «Resonance effects in multiple light scattering from statistically rough metallic surfaces». En: *Physical Review B* 45.15 (abr. de 1992), págs. 8623-8633. DOI: [10.1103/physrevb.45.8623](https://doi.org/10.1103/physrevb.45.8623) (vid. pág. 86).
- [Sán96] Jose A. Sánchez-Gil. «Coupling, resonance transmission, and tunneling of surface-plasmon polaritons through metallic gratings of finite length». En: *Physical Review B* 53.15 (abr. de 1996), págs. 10317-10327. DOI: [10.1103/physrevb.53.10317](https://doi.org/10.1103/physrevb.53.10317) (vid. pág. 86).



- [Sáno6] José A. Sánchez-Gil y Jaime Gómez Rivas. «Thermal switching of the scattering coefficients of terahertz surface plasmon polaritons impinging on a finite array of subwavelength grooves on semiconductor surfaces». En: *Physical Review B* 73.20 (mayo de 2006). DOI: [10.1103/physrevb.73.205410](https://doi.org/10.1103/physrevb.73.205410) (vid. pág. 106).
- [Sar18] André F. Sartori, Stefano Orlando, Alessandro Bellucci, Daniele M. Trucchi, Shoshan Abrahami, Thijs Boehme, Thomas Hantschel, Wilfried Vandervorst y Josephus G. Buijnsters. «Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS) on Heavily Boron-Doped Diamond for Electrode Applications». En: *ACS Applied Materials & Interfaces* 10.49 (nov. de 2018), págs. 43236-43251. DOI: [10.1021/acsami.8b15951](https://doi.org/10.1021/acsami.8b15951) (vid. pág. 3).
- [Sed18] Xxx Sedao, Anthony Abou Saleh, Anton Rudenko, Thierry Douillard, Claude Esnouf, Stéphanie Reynaud, Claire Maurice, Florent Pigeon, Florence Garrelie y Jean-Philippe Colombier. «Self-Arranged Periodic Nanovoids by Ultrafast Laser-Induced Near-Field Enhancement». En: *ACS Photonics* 5.4 (ene. de 2018), págs. 1418-1426. DOI: [10.1021/acsphotonics.7b01438](https://doi.org/10.1021/acsphotonics.7b01438) (vid. pág. 85).
- [Sha83] C. V. Shank, R. Yen y C. Hirlimann. «Time-Resolved Reflectivity Measurements of Femtosecond-Optical-Pulse-Induced Phase Transitions in Silicon». En: *Physical Review Letters* 50 (6 feb. de 1983), págs. 454-457. DOI: [10.1103/PhysRevLett.50.454](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.454). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.50.454> (vid. pág. 16).
- [Sie73] M. Siegrist, G. Kaech y F. K. Kneubühl. «Formation of a periodic wave structure on the dry surface of a solid by TEA-CO<sub>2</sub>-laser pulses». En: *Applied Physics* 2.1 (jul. de 1973), págs. 45-46. DOI: [10.1007/bf00900492](https://doi.org/10.1007/bf00900492) (vid. pág. 3).
- [Silo8] William T. Silvast. *Laser fundamentals*. Second. Cambridge University Press, 2008. Cap. 3 (vid. pág. 26).
- [Sip83] J. E. Sipe, Jeff F. Young, J. S. Preston y H. M. van Driel. «Laser-induced periodic surface structure. I. Theory». En: *Physical Review B* 27.2 (ene. de 1983), págs. 1141-1154. DOI: [10.1103/physrevb.27.1141](https://doi.org/10.1103/physrevb.27.1141) (vid. págs. 22, 24, 105).
- [Sko12] J. Z. P. Skolski, G. R. B. E. Römer, J. V. Obona, V. Ocelik, A. J. Huis in 't Veld y J. Th. M. De Hosson. «Laser-induced periodic surface structures: Fingerprints of light localization». En: *Physical Review B* 85.7 (feb. de 2012). DOI: [10.1103/physrevb.85.075320](https://doi.org/10.1103/physrevb.85.075320) (vid. pág. 22).



- [Sok98a] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, A. Cavalleri, D. von der Linde, A. Oparin, J. Meyer ter-Vehn y S. I. Anisimov. «Transient States of Matter during Short Pulse Laser Ablation». En: *Physical Review Letters* 81.1 (jul. de 1998), págs. 224-227. DOI: [10.1103/physrevlett.81.224](https://doi.org/10.1103/physrevlett.81.224) (vid. pág. 15).
- [Soko01] K. Sokolowski-Tinten, C. Blome, C. Dietrich, A. Tarasevitch, M. Horn von Hoegen, D. von der Linde, A. Cavalleri, J. Squier y M. Kammler. «Femtosecond X-Ray Measurement of Ultrafast Melting and Large Acoustic Transients». En: *Physical Review Letters* 87.22 (nov. de 2001). DOI: [10.1103/physrevlett.87.225701](https://doi.org/10.1103/physrevlett.87.225701) (vid. pág. 16).
- [Sok91] K. Sokolowski-Tinten, H. Schulz, J. Bialkowski y D. Linde. «Two distinct transitions in ultrafast solid-liquid phase transformations of GaAs». En: *Applied Physics A Solids and Surfaces* 53.3 (sep. de 1991), págs. 227-234. DOI: [10.1007/bf00324257](https://doi.org/10.1007/bf00324257) (vid. pág. 16).
- [Sok98b] Klaus Sokolowski-Tinten, Joerg Bialkowski, Andrea Cavalleri, Martin Boing, Harald Schueler y Dietrich von der Linde. «Dynamics of femtosecond-laser-induced ablation from solid surfaces». En: *High-Power Laser Ablation*. Ed. por Claude R. Phipps. SPIE, sep. de 1998. DOI: [10.1117/12.321593](https://doi.org/10.1117/12.321593) (vid. pág. 15).
- [Spa82] F. Spaepen y D. Turnbull. «Crystallization Processes». En: *Laser Annealing of Semiconductors*. Elsevier, 1982, págs. 15-42. DOI: [10.1016/b978-0-12-558820-1.50007-7](https://doi.org/10.1016/b978-0-12-558820-1.50007-7) (vid. pág. 19).
- [Sta92] P. Stampfli y K. H. Bennemann. «Dynamical theory of the laser-induced lattice instability of silicon». En: *Physical Review B* 46.17 (nov. de 1992), págs. 10686-10692. DOI: [10.1103/physrevb.46.10686](https://doi.org/10.1103/physrevb.46.10686) (vid. pág. 16).
- [Sta94] P. Stampfli y K. H. Bennemann. «Time dependence of the laser-induced femtosecond lattice instability of Si and GaAs: Role of longitudinal optical distortions». En: *Physical Review B* 49 (11 mar. de 1994), págs. 7299-7305. DOI: [10.1103/PhysRevB.49.7299](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.7299). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.7299> (vid. pág. 16).
- [Str85] Donna Strickland y Gerard Mourou. «Compression of amplified chirped optical pulses». En: *Optics Communications* 56.3 (1985), págs. 219-221. DOI: [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(85\)90120-8](https://doi.org/10.1016/0030-4018(85)90120-8). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0030401885901208> (vid. pág. 27).

- [Sug14] Koji Sugioka y Ya Cheng. «Ultrafast lasers—reliable tools for advanced materials processing». En: *Light: Science & Applications* 3.4 (abr. de 2014), págs. 149-149. DOI: [10.1038/lsa.2014.30](https://doi.org/10.1038/lsa.2014.30) (vid. pág. 3).
- [Sun02] S. K. Sundaram y E. Mazur. «Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses». En: *Nature Materials* 1.4 (dic. de 2002), págs. 217-224. DOI: [10.1038/nmat767](https://doi.org/10.1038/nmat767) (vid. pág. 16).
- [Tem81] P. Temple y M. Soileau. «Polarization charge model for laser-induced ripple patterns in dielectric materials». En: *IEEE Journal of Quantum Electronics* 17.10 (oct. de 1981), págs. 2067-2072. DOI: [10.1109/jqe.1981.1070638](https://doi.org/10.1109/jqe.1981.1070638) (vid. pág. 3).
- [Tho83] Michael O. Thompson, J. W. Mayer, A. G. Cullis, H. C. Webber, N. G. Chew, J. M. Poate y D. C. Jacobson. «Silicon Melt, Regrowth, and Amorphization Velocities During Pulsed Laser Irradiation». En: *Physical Review Letters* 50 (12 mar. de 1983), págs. 896-899. DOI: [10.1103/PhysRevLett.50.896](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.896). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.50.896> (vid. págs. 19, 52).
- [Tre97] Rick Trebino, Kenneth W. DeLong, David N. Fittinghoff, John N. Sweetser, Marco A. Krumbügel, Bruce A. Richman y Daniel J. Kane. «Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating». En: *Review of Scientific Instruments* 68.9 (1997), págs. 3277-3295. DOI: [10.1063/1.1148286](https://doi.org/10.1063/1.1148286). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1148286>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1148286> (vid. pág. 28).
- [Tre93] Rick Trebino y Daniel J. Kane. «Using phase retrieval to measure the intensity and phase of ultrashort pulses: frequency-resolved optical gating». En: *Journal of the Optical Society of America A* 10.5 (mayo de 1993), págs. 1101-1111. DOI: [10.1364/JOSAA.10.001101](https://doi.org/10.1364/JOSAA.10.001101). URL: <http://josaa.osa.org/abstract.cfm?URI=josaa-10-5-1101> (vid. pág. 27).
- [Tsi15] George D. Tsibidis, C. Fotakis y E. Stratakis. «From ripples to spikes: A hydrodynamical mechanism to interpret femtosecond laser-induced self-assembled structures». En: *Physical Review B* 92.4 (jul. de 2015). DOI: [10.1103/physrevb.92.041405](https://doi.org/10.1103/physrevb.92.041405) (vid. págs. 3, 4).
- [Vol26] M. Volmer y A. Weber. «Keimbildung in übersättigten Gebilden». En: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 119U.1 (1926), pág. 277. URL: <https://www.degruyter.com/view/j/zpch.1926.119.issue-1/zpch-1926-11927/zpch-1926-11927.xml> (vid. pág. 18).

- [Voro08] A. Y. Vorobyev y Chunlei Guo. «Femtosecond laser blackening of platinum». En: *Journal of Applied Physics* 104.5 (sep. de 2008), pág. 053516. DOI: [10.1063/1.2975989](https://doi.org/10.1063/1.2975989) (vid. pág. 23).
- [Vor12] Anatoliy Y. Vorobyev y Chunlei Guo. «Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications». En: *Laser & Photonics Reviews* 7.3 (ago. de 2012), págs. 385-407. DOI: [10.1002/lpor.201200017](https://doi.org/10.1002/lpor.201200017) (vid. págs. 3, 85).
- [Wago06] Ralph Wagner, Jens Gottmann, Alexander Horn y Ernst Wolfgang Kreutz. «Subwavelength ripple formation induced by tightly focused femtosecond laser radiation». En: *Applied Surface Science* 252.24 (oct. de 2006), págs. 8576-8579. DOI: [10.1016/j.apsusc.2005.11.077](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.11.077) (vid. pág. 3).
- [Wan92] X. Y. Wang y M. C. Downer. «Femtosecond time-resolved reflectivity of hydrodynamically expanding metal surfaces». En: *Optics Letters* 17.20 (oct. de 1992), pág. 1450. DOI: [10.1364/ol.17.001450](https://doi.org/10.1364/ol.17.001450) (vid. pág. 108).
- [Woo84] R. F. Wood y F. W. Young. «Nonequilibrium Solidification Following Pulsed Laser Melting». En: *Semiconductors and Semimetals*. Vol. 23. Elsevier, 1984. Cap. 5, págs. 251-312. DOI: [10.1016/s0080-8784\(08\)62438-2](https://doi.org/10.1016/s0080-8784(08)62438-2) (vid. pág. 19).
- [Wuo03] Qihong Wu, Yurong Ma, Rongchuan Fang, Yuan Liao, Qingxuan Yu, Xiangli Chen y Kelvin Wang. «Femtosecond laser-induced periodic surface structure on diamond film». En: *Applied Physics Letters* 82.11 (mar. de 2003), págs. 1703-1705. DOI: [10.1063/1.1561581](https://doi.org/10.1063/1.1561581) (vid. págs. 4, 5).
- [Yano08] Weijia Yang, Peter G. Kazansky y Yuri P. Svirko. «Non-reciprocal ultrafast laser writing». En: *Nature Photonics* 2.2 (ene. de 2008), págs. 99-104. DOI: [10.1038/nphoton.2007.276](https://doi.org/10.1038/nphoton.2007.276) (vid. pág. 103).
- [Yon15] Jiale Yong, Feng Chen, Qing Yang y Xun Hou. «Femtosecond laser controlled wettability of solid surfaces». En: *Soft Matter* 11.46 (2015), págs. 8897-8906. DOI: [10.1039/c5sm02153g](https://doi.org/10.1039/c5sm02153g) (vid. pág. 3).
- [You83] Jeff F. Young, J. S. Preston, H. M. van Driel y J. E. Sipe. «Laser-induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass». En: *Physical Review B* 27.2 (ene. de 1983), págs. 1155-1172. DOI: [10.1103/physrevb.27.1155](https://doi.org/10.1103/physrevb.27.1155) (vid. págs. 3, 6, 86).
- [Zha15] Hao Zhang, Jean-Philippe Colombier, Chen Li, Nicolas Faure, Guanghua Cheng y Razvan Stoian. «Coherence in ultrafast laser-induced periodic surface structures». En: *Physical*

- Review B* 92.17 (nov. de 2015). DOI: [10.1103/physrevb.92.174109](https://doi.org/10.1103/physrevb.92.174109) (vid. pág. [22](#)).
- [Zha11] Nan Zhang, Wentao Wang, Xiaonong Zhu, Jiansheng Liu, Kuanhong Xu, Peng Huang, Jiefeng Zhao, Ruxin Li y Mingwei Wang. «Investigation of ultrashort pulse laser ablation of solid targets by measuring the ablation-generated momentum using a torsion pendulum». En: *Optics Express* 19.9 (abr. de 2011), pág. 8870. DOI: [10.1364/oe.19.008870](https://doi.org/10.1364/oe.19.008870) (vid. pág. [91](#)).
- [Zuh18] Craig A. Zuhlke, George D. Tsibidis, Troy Anderson, Emmanuel Stratakis, George Gogos y Dennis R. Alexander. «Investigation of femtosecond laser induced ripple formation on copper for varying incident angle». En: *AIP Advances* 8.1 (ene. de 2018), pág. 015212. DOI: [10.1063/1.5020029](https://doi.org/10.1063/1.5020029) (vid. págs. [6](#), [86](#), [87](#)).

## COLOFÓN

Los estudios de esta tesis se han desarrollado enteramente en el Instituto de Óptica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid. El doctorando desea agradecer al Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades por su financiación a través de la beca UDiSON (TEC2017-82464-R), a la Comisión Europea por la beca LiNa-BioFluid (FETOPEN 665337) y al Consejo Superior de Investigaciones Científicas por el proyecto INTRAMURALES 201850E057.

La redacción del texto sigue las normativas del «Libro de estilo de la lengua española según la norma panhispánica». Real Academia Española y Asociación de Academias de la Lengua Española. Madrid. Espasa, 2018.

Este documento se ha escrito sobre la plantilla de estilo `classicthesis` desarrollada por André Miede. Se encuentra disponible para  $\text{\LaTeX}$  y  $\text{\LyX}$  en

<https://bitbucket.org/amiede/classicthesis/>

*Final Version* as of 1 de octubre de 2019 ¶.



## DECLARACIÓN

---

1. Los datos experimentales presentados en esta tesis han sido obtenidos única y exclusivamente por mí. Las simulaciones del modelo plasmónico que tienen en cuenta la rugosidad de la superficie del material han sido llevadas a cabo en colaboración con el IEM-CSIC. Declaro que he jugado un rol principal en la preparación y la ejecución de los experimentos. El análisis e interpretación de los datos han sido realizados por mi grupo jugando yo un rol importante
2. Declaro que esta tesis ha sido compuesta por mí, que el trabajo contenido en ella es total o parcialmente mío, indicándose explícitamente en el texto, y que este trabajo no ha sido enviado para obtener otro título o cualificación profesional
3. Partes de este trabajo han sido publicadas en:
  - APPLIED PHYSICS LETTERS. 110, 211602 (2017)
    - DOI: [10.1063/1.4984110](https://doi.org/10.1063/1.4984110)
  - SCIENTIFIC REPORTS. 7, 4594 (2017)
    - DOI: [10.1038/s41598-017-04891-3](https://doi.org/10.1038/s41598-017-04891-3)
  - ACS OMEGA. 4, 6939–6946 (2019)
    - DOI: [10.1021/acsomega.9b00546](https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00546)
  - APPLIED SURFACE SCIENCE. 493, 948-955 (2019)
    - DOI: [10.1016/j.apsusc.2019.07.106](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.106)

Madrid, Septiembre 2019

---

Yasser Ismael Fuentes Edfuf

*Nunc est bibendum, nunc pede libero  
pulsanda tellus; nunc Salaribus  
ornare pulvinar deorum  
tempus erat dapibus, sodales.*  
Horacio, s. I a. C.